

**Entwicklung eines frequenzmodulierten, quantenbegrenzten
Absorptionsspektrometers mit Bleisalz-Dioden-Lasern zur
Messung atmosphärischer Spurengase**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Peter Werle

Mai 1989



**Entwicklung eines frequenzmodulierten, quantenbegrenzten
Absorptionsspektrometers mit Bleisalz-Dioden-Lasern zur
Messung atmosphärischer Spurengase**

DISSERTATION

**der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München**

vorgelegt von

Peter Werle

Mai 1989

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1986 bis April 1989 am Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung in Garmisch-Partenkirchen unter der Fachvertretung von Herrn Prof. Dr. Ch. Bräuchle durchgeführt.

1. Berichterstatter : Prof. Dr. Ch. Bräuchle
2. Berichterstatter : Prof. Dr. H. Knözinger

Tag der mündlichen Prüfung : 25.07.1989

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Ch. Bräuchle für die Betreuung dieser Arbeit und sein wohlwollendes Interesse,

Herrn Prof. Dr. W. Seiler für die großzügige Unterstützung und Förderung des Projektes,

Herrn Dr. M. Gehrtz, der durch seinen Rat und seine Erfahrungen auf dem Gebiet der FM-Spektroskopie ein zielgerichtetes Arbeiten förderte,

Herrn Dipl. Phys. W. Nißl für viele fruchtbare Diskussionen,

Herrn Dipl. Phys. K. Schlitt für die Beratung bei der Auswahl von Software für CAD, Textverarbeitung und Graphikanwendungen und

den Mitarbeitern in der Feinmechanischen und Elektronik-Werkstatt für die zügige Bearbeitung von Aufträgen.

Ganz besonderen Dank möchte ich Herrn Dr. F. Slemr aussprechen, einerseits für sein Vertrauen und die große Freiheit, die er mir beim Arbeiten gab, andererseits für seine stete und unermüdliche Diskussions- und Hilfsbereitschaft bei allen Fragen und Problemen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554801_0009

Inhaltsverzeichnis

Einleitung - Spurengasmessung mit TDLAS	1
1. Hochfrequenz Modulations-Spektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern	14
1.1. <u>Halbleiter Injektionslaser</u>	15
1.1.1. Funktionsprinzip von Diodenlasern	16
1.1.2. Eigenschaften von Bleisalz Diodenlasern	24
1.2. <u>TDLAS- Stand der Technik</u>	30
1.2.1. Die "derivative" und die "fast-scan" Technik	32
1.2.2. Erzielte Nachweisgrenzen	35
1.3. <u>FM-Spektroskopie</u>	37
1.3.1. Das Prinzip der FM-Technik	37
1.3.2. Formale Beschreibung der FM-Signale	48
1.4. <u>Zusammenfassung</u>	57
2. Rauschen bei Dioden-Laser Spektrometern	58
2.1. <u>Rauschen in einem Absorptionsspektrometer</u>	60
2.1.2. Rauschen - phänomenologisch	60
2.1.2. Thermisches Rauschen, Schrotrauschen und 1/f-Rauschen	63
2.1.3. Eigenschaften von photovoltaischen IR-Detektoren	69
2.1.4. Rauschen in einem Laser-Absorptionsspektrometer	75
2.2. <u>SNR und quantenlimitierte Bedingungen</u>	81
2.2.1. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis	81
2.2.2. Minimale Leistung für quantenbegrenzte Messungen	83
2.3. <u>Breitbandige Rauschmessungen</u>	85
2.3.1. Rauschmessungen mit dem Spektrumanalysator	85
2.3.2. Experimenteller Aufbau	90
2.3.3. Diskussion der Ergebnisse	93
2.4. <u>Zusammenfassung</u>	99

3.	Aufbau des FM-TDLAS Spektrometers	100
3.1.	<u>Die Komponenten des Systems (Übersicht)</u>	101
3.2.	<u>Optik und mechanischer Aufbau</u>	103
3.2.1.	Das optische System mit der White-Zelle	103
3.2.2.	Der Laser-Dewar	106
3.3.	<u>Elektronik und HF-Teil</u>	109
3.3.1.	Temperaturregelung und Laserstromversorgung	109
3.3.2.	Modulation	111
3.3.3.	Phasensensitive Detektion	114
3.4.	<u>Gaslaufplan und Kalibrierung</u>	117
3.4.1.	Das Gaszuführungssystem	117
3.4.2.	Die Permeationsanlage	119
3.5.	<u>Datenerfassung, Steuerung und Software</u>	121
3.5.1.	Das Transientenrekorder-Konzept	121
3.5.2.	Die Line-Locking-Hardware und Systemsteuerung	125
3.5.3.	Auswertesoftware	129
4.	Messungen mit dem FM-Spektrometer	134
4.1.	<u>Funktionstests</u>	135
4.1.1.	Bestimmung des Modulations Index	136
4.1.1.	RAM-Unterdrückung und Bestimmung der AM/FM Phase	141
4.1.3.	Bandbreitenabhängigkeit des Rauschens	147
4.1.4.	Breitbandige FM - Signale	150
4.2.	<u>Nachweis der Quantenlimitierung</u>	155
4.2.1.	Berechnung der quantenbegrenzten Empfindlichkeit	155
4.2.2.	Vergleich der Rechnungen mit dem Experiment	157
4.3.	<u>Diskussion der Ergebnisse</u>	159
4.3.1.	"Spektroskopie-Karte" und FM-Messungen	159
4.3.2.	Vergleich mit der konventionellen Methode	163
5.	Zusammenfassung und Ausblick	166
6.	Literaturhinweise	174

Einleitung

Die Messung atmosphärischer Spurengase

"Zunehmend katastrophal" lautet der Titel einer Serie der Wissenschaftsredaktion der Süddeutschen Zeitung zur gegenwärtigen Entwicklung des Klimas auf der Erde /01/. Schlagworte wie "Ozonloch", "Treibhauseffekt" und "FCKW's" sind heute in aller Munde. Kaum ein Wissenschaftszweig steht zur Zeit so im öffentlichen Interesse wie die Ergebnisse der Atmosphären- und Umweltforschung. Im kürzlich erschienenen Zwischenbericht der Enquete-Kommission des Deutschen Bundestages /02/ wird eine detaillierte Bestandsaufnahme zum Ozonabbau in der Stratosphäre und zum Treibhauseffekt vorgenommen und es werden weitreichende Maßnahmen zum Schutz der Erdatmosphäre empfohlen.

Der Mensch nimmt durch vielfältige Tätigkeiten z.B. in der Landwirtschaft und in der Industrie und den damit verbundenen Emissionen von Schadstoffen einen erheblichen Einfluß auf die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre. In den letzten Jahren ist eine rasche Zunahme der Konzentration vieler umweltbelastender und klimarelevanter Spurengase in der Troposphäre beobachtet worden. Diese Konzentrationen haben inzwischen derart hohe Werte angenommen, daß weitreichende regionale und globale Umweltschäden zu erwarten sind. Die durch die primär emittierten und sekundär - durch photochemische Prozesse in der Atmosphäre - gebildeten Luftschadstoffe verursachen gesundheitlichen Schäden werden allein in der Bundesrepublik auf etwa 12 Milliarden DM geschätzt /03/. Mit den durch Materialschäden, Waldschäden und Ernte-Ertragsminderung bedingten Verlusten dürfte der gesamte volkswirtschaftliche Schaden in der Bundesrepublik Deutschland im Bereich von einigen Prozenten des gesamten Bruttosozialprodukts liegen. Die durch eine Veränderung des Klimas der Erde entstehenden sozioökonomischen Folgen sind derzeit kaum abschätzbar.

Der Umfang dieser Kosten, aber auch der bereits erkennbare Verlust an natürlichen Ressourcen (z.B. durch Waldschäden) hat in den letzten Jahren zu verstärkten Anstrengungen zur Reduktion von Schadstoffemissionen geführt. Diese Tendenz dürfte sich in der Zukunft noch weiter verstärken.

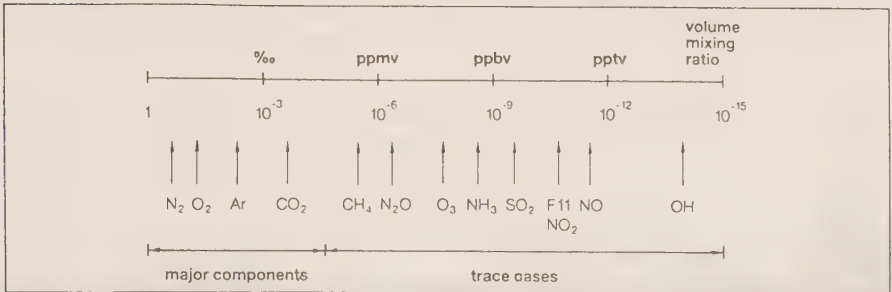


Abb. 1 : Zusammensetzung der Atmosphäre in der Nähe der Erdoberfläche.

Als Maß für die Spurengaskonzentration wird meist das Volumen Mischungsverhältnis gewählt. In Abb. 1 sind die Mischungsverhältnisse einiger Spurengase auf einer Konzentrationsskala eingetragen.

Im Laufe der letzten zwanzig Jahre erkannte man zunehmend, daß sehr geringe Konzentrationen einiger Gase große Auswirkungen auf das chemische und physikalische Verhalten der Atmosphäre haben können. Als Beispiel lassen sich vor allem die OH-Radikale anführen, die, bei Mischungsverhältnissen von 1 Molekül OH pro 10¹⁴ Moleküle Luft, die Oxidation und damit die Beseitigung fast aller gasförmigen Schadstoffe (Abb. 2) aus der Luft initiieren /04,05/.

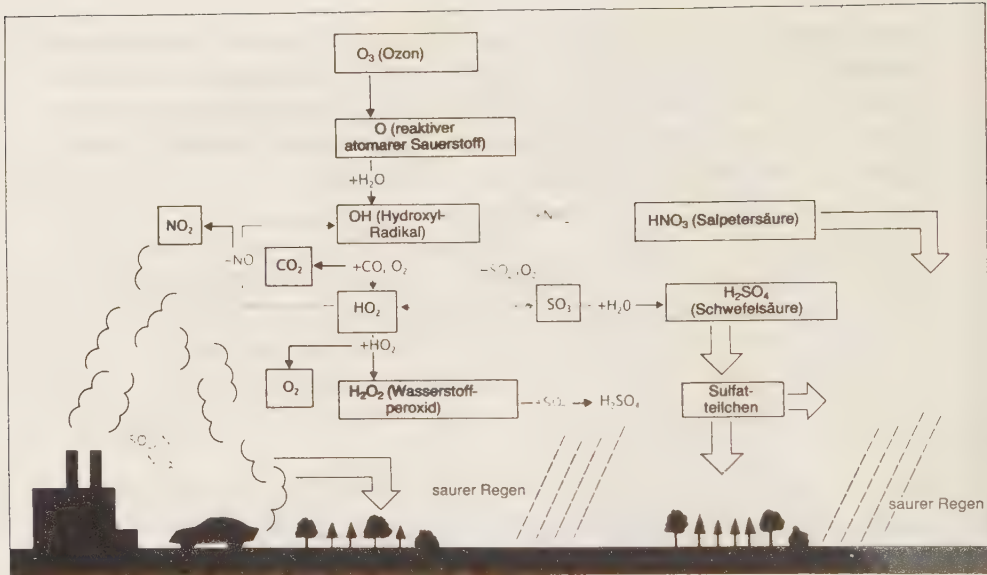


Abb. 2 : Chemische Prozesse in der Atmosphäre zur Veranschaulichung der zentralen Rolle des Hydroxyl-Radikals /06/.

Seit 1980 weltweit durchgeführte Temperaturmessungen deuten auf eine Zunahme der globalen Temperatur an der Erdoberfläche um ca. 0,7 °C innerhalb der letzten 100 Jahre hin. Es ist nicht völlig auszuschließen, daß die beobachtete Temperaturzunahme durch natürliche Klimaschwankungen bedingt ist. Allerdings verdichten sich in den letzten Jahren die Hinweise und Argumente für einen anthropogenen Einfluß. In diesem Zusammenhang wird vornehmlich auf die zunehmende Verschmutzung der Atmosphäre hingewiesen, die auch zu einem Anstieg der Konzentrationen der sogenannten klimarelevanten Spurengase geführt hat. Zu diesen Substanzen gehören vor allem H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2O , O_3 , sowie die Fluorchlorkohlenwasserstoffe, FCKW's.

Diese Substanzen haben die Eigenschaft, die kurzwellige Strahlung der Sonne ungestört passieren zu lassen, jedoch die von der Erdoberfläche abgegebene Wärmestrahlung zu absorbieren und teilweise wieder zur Erde zurückzustrahlen. Diese Gase verhalten sich demnach vergleichsweise wie die Fenster eines Treibhauses, die den Wärmefluß aus dem Treibhaus in die kältere Umgebung verhindern. Deshalb bezeichnet man den Einfluß der klimarelevanten Spurengase auf den Strahlungshaushalt der Erde vielfach auch als Treibhauseffekt.

Die Treibhauswirkung eines zusätzlichen Methan-Moleküls, CH_4 , entspricht der von 32 CO_2 -Molekülen, die von einem halogenierten Kohlenwasserstoff-Molekül entspricht der Treibhauswirkung von etwa 15000 CO_2 -Molekülen /02/. Die halogenierten Kohlenwasserstoffe tragen bei den derzeitigen Mischungsverhältnissen von wenigen hundert pptv ($1 \text{ pptv} = 10^{-12}$ Mischungsverhältnis) auch wesentlich zur Zerstörung der stratosphärischen Ozonschicht bei /02/.

Die Tatsache, daß man die Bedeutung der atmosphärischen Spurengase erst relativ spät erkannt hatte, war sicherlich zum Teil dadurch bedingt, daß Meßverfahren, mit denen Spurengase im ppbv- ($1 \text{ ppbv} = 10^{-9}$ Mischungsverhältnis) und pptv-Bereich noch gemessen werden konnten, lange Zeit nur für einige wenige Substanzen verfügbar waren. Kommerziell erhältliche Instrumente sind für belastete Atmosphären ausgelegt und weisen in der Regel Nachweisgrenzen um 1 ppbv auf, die für Messungen in sauberen oder wenig belasteten Luftmassen nicht ausreichen (Tab. 1). Selbst für wichtige Substanzen, wie z.B. NO_2 , gibt es spezifische Verfahren erst seit wenigen Jahren. Für viele andere Substanzen müssen empfindlichere Verfahren erst noch entwickelt werden /07/.



Schadstoff	wesentliche Quelle	typische Konzentration [ppm]	
		Stadt	Reinluft
CO	Kfz-Abgase	5,0	0,1
SO ₂	Ölverbrennung	0,2	< 0,001
NO	Verbrennung	0,2	< 0,001
NO ₂	Verbrennung	0,1	< 0,001
O ₃	photochem. Reaktion in der Atmosphäre	0,3	0,020
CH ₄	Zerfall org. Subst.	3,0	1,8
NH ₄	Zerfall org. Subst.	0,01	< 0,001
H ₂ S	Zerfall org. Subst.	3,0	< 0,001
CH ₂ O	unvollst. Verbrennung	0,05	< 0,001

Tabelle 1 : Typische Schadstoffkonzentrationen in Stadt- und Reinluft, im wesentlichen nach /08/.

Die Entwicklung eines neuen, hochempfindlichen Meßverfahrens ist ein zeitraubendes und kostspieliges Unterfangen. In der Regel dauert es einige Jahre bis ein naßchemisches oder anderes chemisches Verfahren entwickelt und auf einige der wichtigsten Querempfindlichkeiten ausgetestet ist. Selbst dann kann es vorkommen, daß bei einem Ringversuch unvermutete Störungen durch andere, zum Teil unbekannte, Substanzen in der Atmosphäre auftreten /09/. Man kann deshalb ein Meßverfahren erst dann als richtig ansehen, wenn es beim Vergleich mit einem auf einem anderen physikalischen oder chemischen Prinzip beruhenden Meßverfahren gleiche Ergebnisse liefert /10/. Die häufig auftretenden Probleme mit Querempfindlichkeiten haben deshalb dazu geführt, daß bevorzugt nach physikalischen Methoden mit hoher inhärenter Spezifität gesucht wird.

Die meisten Messungen werden z. Zt. vom Boden aus durchgeführt. Der Ferntransport von Schadstoffen und ihre chemi-

schen Umwandlungen während des Transports (Abb. 3) erfordern aber zunehmend Messungen vom Flugzeug aus. Solche Messungen stellen hohe Anforderungen an die Zuverlässigkeit und vor allem an die Ansprechzeit der Meßgeräte. Um eine räumliche Auflösung von 100 m zu erreichen, wird bei einer üblichen Fluggeschwindigkeit eine Ansprechzeit von 1 s benötigt. Noch kürzere Ansprechzeiten in der Größenordnung von 0,1 s werden für mikrometeorologische Messungen der Depositions- oder Emissionsflüsse der Spurengase benötigt /11, 12/. Zur Zeit können von den wichtigen atmosphärischen Spurengasen nur etwa 5 Substanzen (O_3 , CO , NO , NO_2 , CH_4) mit einer Ansprechzeit von weniger als 1 s gemessen werden.

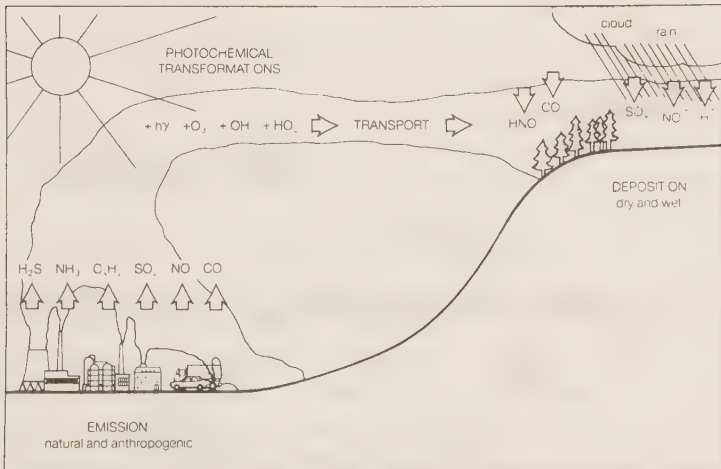


Abb. 3 : Schematische Darstellung atmosphärischer Spurengaszyklen.

Neben den Forderungen nach Empfindlichkeit, Spezifizität und hoher zeitlichen Auflösung sollen die Meßverfahren noch einige Eigenschaften besitzen, die jedoch von untergeordneter Bedeutung sind. Ein Meßgerät soll möglichst universell für viele Substanzen anwendbar sein, damit sich der große Entwicklungsaufwand auf eine größere Anzahl der Substanzen verteilt. Moderne Meßtechniken tendieren dazu, in den Anschaffungskosten teurer zu sein als die konventionellen chemischen Verfahren. Das Verfahren soll daher gleichzeitig mehrere Substanzen messen können, damit die Kosten pro Substanz vergleichbar mit herkömmlichen Verfahren bleiben. Für flugzeuggetragene Meßsysteme ist es außerdem günstig, wenn das Verfahren bei niedrigem Betriebsdruck arbeitet, weil dann die Luftprobe bis zu großen Flughöhen (geringer Druck) nicht verdichtet werden muß.

Für das bessere Verständnis der atmosphärischen Prozesse ist es notwendig, weitere empfindlichere, spezifischere, schnellere und universell anwendbare Meßverfahren zu entwickeln. Alle oben aufgeführten Anforderungen werden zwar von so gut wie keinem der vorhandenen Meßverfahren erfüllt, die spektroskopischen Techniken gehören aber zu denen, die der Idealvorstellung am nächsten kommen dürften. Bei den atmosphärischen Prozessen spielen, vom Massenumsatz her gesehen, die kleinen Moleküle die wichtigste Rolle. Fast alle diese Moleküle weisen reich strukturierte optische Absorptions- oder Emissionsspektren auf, die sich für außerordentlich spezifische Messungen ausnutzen lassen. Die spektroskopischen Methoden sind auch empfindlich genug, um in Ausnahmefällen auch solche Substanzen, wie z.B. die OH-Radikale messen zu können. Für möglichst universelle Messungen bei hoher Empfindlichkeit eignet sich aufgrund der komplexen Struktur der Spektren und aufgrund hoher Absorptionsquerschnitte insbesondere der mittlere IR-Bereich zwischen etwa 3 und 12 μm .

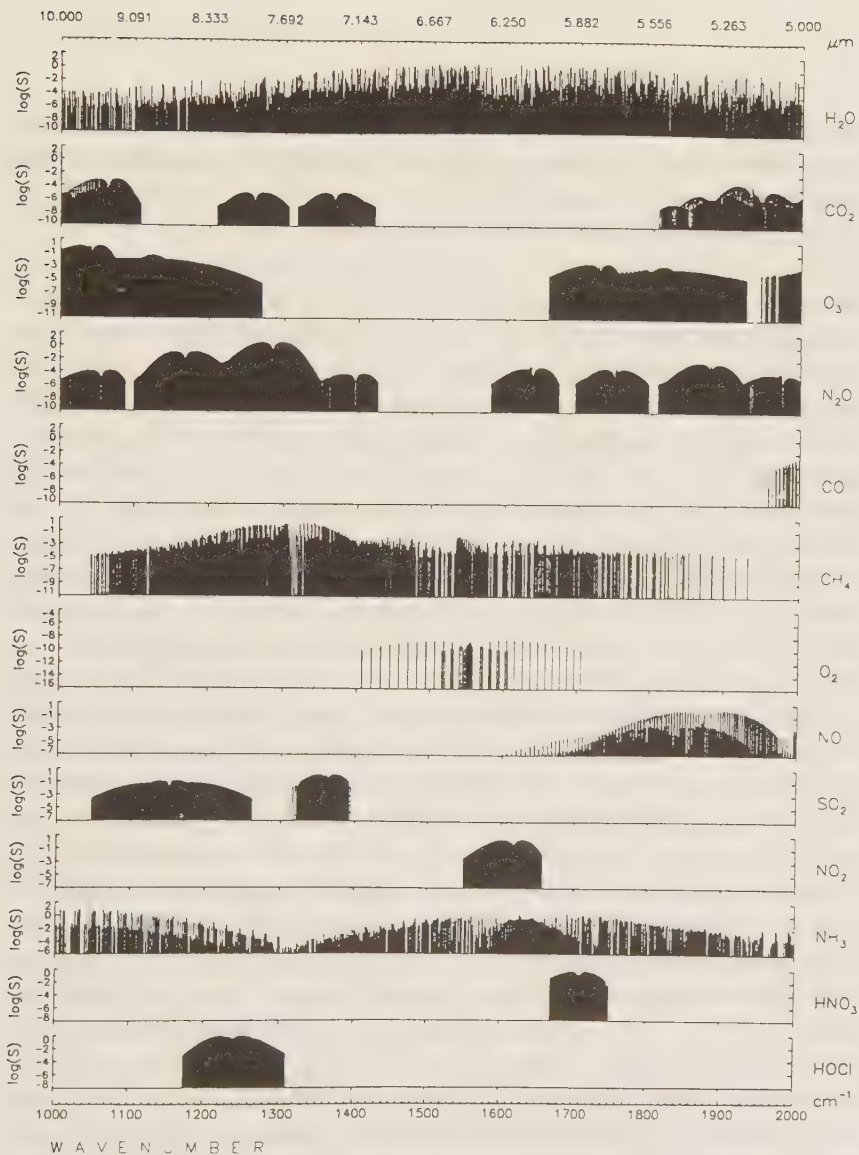


Abb. 4 : Darstellung einiger Absorptionsbanden typischer Spurengase im mittleren Infrarot-Bereich /13/.

In diesem Spektralbereich befinden sich die fundamentalen Rotations-Vibrations-Übergänge der meisten interessanten Spurengase (Abb. 4). Deshalb wird dieser Bereich häufig auch als "fingerprint"-Region bezeichnet.

Die Entwicklung von IR-Meßverfahren begann vor über vierzig Jahren mit der Erfindung der nicht-dispersiven Infrarot-Absorptionsspektroskopie (NDIR) /14/. Bei dieser Methode wird bei atmosphärischem Druck die Absorption ganzer Absorptionsbanden mit pneumatischen IR-Detektoren gemessen. Diese Geräte werden auch heute noch in großem Ausmaß für die Prozeßanalyse eingesetzt. Die Nachweisgrenzen betragen in der Regel einige wenige ppmv ($1 \text{ ppmv} = 1 \cdot 10^{-6}$) und sind durch Querempfindlichkeiten begrenzt, die durch die Überlappung der Absorptionsbanden verschiedener Gase entstehen. Um diese Querempfindlichkeiten zu verringern, ist man in den fünfziger Jahren zur dispersiven IR-Absorptionsspektroskopie mit Gitter- oder Prismenmonochromatoren übergegangen /15/. Mit dieser Methode wurde in der Luft von Los Angeles das Peroxyacetylnitrat (PAN) entdeckt /15/. Die Nachweisgrenze der dispersiven IR-Absorptionsspektroskopie mit Monochromator lag im Bereich von Bruchteilen von ppmv und sie war durch die kleine spektrale Energiedichte der herkömmlichen IR-Strahlungsquellen begrenzt /08/. In den späten sechziger Jahren wurden dann die Monochromator-Instrumente durch Interferometer-Instrumente ersetzt, mit denen, aufgrund des Multiplex- und des Energievorteils /16/, die Nachweisgrenzen bis in den unteren ppbv-Bereich verbessert worden sind /08,17/. Die grundsätzliche Begrenzung durch die kleine spektrale Energiedichte der thermischen IR-Strahler ist dadurch aber nicht aufgehoben worden und weitere substantielle Verbesserungen der Empfindlichkeit der FT-IR-Technik sind kaum zu erwarten. Die FT-IR-Technik war sehr nützlich bei Messungen der hochbelasteten Luftmassen

in Los Angeles /17/, für Untersuchungen der weniger belasteten Atmosphären reichte die Empfindlichkeit jedoch nicht aus.

Mit einem typischen thermischen Strahler, z.B. einem "Globar", bei 1800 K und $10\text{ }\mu\text{m}$ erhält man in Verbindung mit einem Monochromator mit einer Auflösung von $0,01\text{ cm}^{-1}$, eine Leistung von weniger als $5 \cdot 10^{-9}\text{ W}$. Für einen Halbleiterlaser mit einer Linienbreite von 54 kHz ($1,8 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^{-1}$) wurde bei einer Leistung von 0,24 mW eine spektrale Leistungsdichte von 133 W/cm^{-1} angegeben /18/.

Die spektrale Energiedichte der Laser ist im mittleren Infrarot um mehrere Größenordnungen höher als die der thermischen Strahlungsquellen. Deshalb konzentrierten sich die Bemühungen um weitere Empfindlichkeitssteigerungen auf die Laseranwendung. Es wurden mehrere Instrumente mit CO_2 , CO und HF-Lasern beschrieben, die aber alle auf zufällige Koinzidenzen der Laserlinien mit den Absorptionslinien des zu messenden Gases angewiesen sind. Aus diesem Grunde hat sich der Schwerpunkt weiterer Entwicklungen auf die Anwendung von abstimmbaren Lasern, insbesondere Diodenlaser, konzentriert. Mit diesen läßt sich der ganze Bereich des mittleren Infrarots überdecken, in dem die meisten atmosphärischen Spurengase starke Absorptionsbanden haben. Diese Technik der sog. TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) wird seit mehr als zehn Jahren entwickelt und erreichte inzwischen Nachweisgrenzen im sub-ppbv-Bereich /19/.

Neben der hohen Empfindlichkeit ist das TDLAS-Meßverfahren hochspezifisch. Eventuelle Querempfindlichkeiten lassen sich im Vergleich zu anderen Verfahren sehr leicht feststellen und beseitigen /20/. Das Meßverfahren ist universell für fast alle kleineren Moleküle anwendbar : Messungen von mehr als 12 Molekülspezies sind demonstriert worden /19/. Die gleich-

zeitige Messung von bis zu 4 Spurengasen ist inzwischen auch demonstriert worden /21,22/. Eine Zeitauflösung bis zu Bruchteilen von 1 Sekunde ist berichtet worden /23,24/. Das Verfahren arbeitet bei einem Betriebsdruck von etwa 30 mbar und eignet sich daher auch für Flugzeugmessungen in großen Flughöhen. Sowohl die oben genannten Geräte als auch die in verschiedenen anderen Laboratorien realisierten Spektrometer zur empfindlichen Spurengasanalyse sind jedoch typische Forschungsgeräte, die meist von erfahrenen Spezialisten betrieben werden müssen.

Das Hauptziel des EUREKA Projektes EUROTRAC (European Experiment on Transport and Transformation of Environmentally Relevant Trace Constituents) ist es, grundlegende Informationen zum Verständnis und zur Vorhersage von Verteilung, Transformation und Transport von Schadstoffen über Europa bereitzustellen /25/. Eines der Ziele des EUREKA Subprojektes JETDLAG (Joint European Development of Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy for Measurement of Atmospheric Trace Gases) besteht in der Entwicklung neuer Komponenten und Techniken zur Messung atmosphärischer Spurengase /19/. Im Rahmen dieses Projektes soll die vorliegende Arbeit zur "Entwicklung eines frequenzmodulierten, quantenbegrenzten Absorptionsspektrometers zur Messung von atmosphärischen Spurengasen" dazu beitragen, empfindlichere und schnellere Meßsysteme zur Verfügung stellen zu können.

Die vorliegende Arbeit gibt zunächst einen allgemeinen Überblick über die Funktionsprinzipien von Diodenlasern und beschreibt den "Stand der Technik" bei der Spektroskopie von Spurengasen mit Bleisalz-Diodenlasern. Die Analyse der bisherigen TDLAS-Systeme wird zeigen, daß die erreichten Nachweisgrenzen um eine bis zwei Größenordnungen schlechter sind, als bei einem durch Quantenrauschen begrenzten System.

Theoretisch sollten Absorptionen in der Größenordnung von 10^{-7} nachgewiesen werden können, während die berichteten Nachweisgrenzen einer optischen Dichte von nur 10^{-5} entsprechen. Die Ursachen der Diskrepanz zwischen den praktisch erreichten und den theoretisch möglichen Nachweisgrenzen sind umstritten. Häufig werden Rückstreuungen von Laserlicht und dadurch entstehende Interferenzmuster /26/ oder die Änderungen der Laserintensität während des Durchstimmens des Lasers /27/ als begrenzende Faktoren angeführt. Eine breitbandige Analyse des Laserrauschens bis in den Bereich von einigen hundert MHz, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden ist und über die im zweiten Kapitel berichtet wird, zeigt, daß niederfrequentes Rauschen bei den zur Zeit verwendeten Modulationstechniken die Nachweisgrenzen bestimmt, und daß diese Begrenzung durch die Technik der Frequenz-Modulation (FM) im Bereich um 100 MHz überwunden werden kann. Der Aufbau eines FM-TDLAS-Instruments zur Untersuchung des FM-Potentials wird im dritten Kapitel detailliert beschrieben. Im vierten Kapitel werden Messungen mit dem FM-Spektrometer beschrieben und die Ergebnisse im Vergleich mit den konventionellen Systemen diskutiert.

Erstes Kapitel
Hochfrequenz Modulations-Spektroskopie
mit abstimmbaren Diodenlasern

1.1. Halbleiter Injektionslaser

Nachdem erstmals im Jahre 1960 der Effekt der stimulierten Emission erfolgreich zur Lichtverstärkung in einem Rubinlaser ausgenutzt wurde, dauerte es nur zwei weitere Jahre bis zur Realisierung von Halbleiterlasern. Auf der Basis von GaAlAs wurde als erstes System ein gepulster Halbleiterlaser bei tiefen Temperaturen durch Hall im Jahre 1962 realisiert /28/. Seitdem hat die Entwicklung von Halbleiterlasern einen stürmischen Verlauf genommen, da ihre Vorteile gegenüber anderen Lasern, wie z.B. geringe Größe ($300 \times 100 \times 100 \mu\text{m}$) und Gewicht, gute Modulierbarkeit bis in den GHz-Bereich, geringe Leistungsaufnahme bei hohem differentiellen Wirkungsgrad (typisch 50%), sowie Kompatibilität mit anderen elektrischen Bauelementen (LED), die kommerzielle Verwendung in optischen Kommunikationssystemen versprochen /29/. Besonders rasant war die Entwicklung bei den Nah-IR-Lasern auf der Basis von GaAlAs im Bereich von 780 bis 830 nm, die inzwischen weltweit in großen Stückzahlen z.B. in CD-Playern, Laserdruckern, bei optischen Speichern und zur Nachrichtenübermittlung eingesetzt werden. Diese Laser stellen auch ein zentrales Element für die integrierte Optik dar. Da Glasfasern auf Silikatglasbasis ein Dispersionsminimum bei einer Wellenlänge von $1.3 \mu\text{m}$ und ein Absorptionsminimum bei $1.55 \mu\text{m}$ aufweisen, sind die in diesem Bereich emittierenden InGaAsP-Laser ideale Lichtquellen für optische Datenkommunikation mit Glasfasern über große Entfernungen /30/. Dagegen verlief die Entwicklung von Bleisalz-Lasern langsamer. Das dürfte mit den im Verhältnis zu den GaAlAs-Lasern geringen Stückzahlen zusammenhängen, in denen Bleisalz-Laser gefertigt werden. Ihre Anwendung als durchstimmbare IR-Quelle für spektroskopische Untersuchungen in Industrie, Umweltanalytik und Grundlagenforschung gewinnt aber zunehmend an Bedeutung /31-33/.

Im folgenden sollen nun, nach einem Überblick über das Funktionsprinzip der Diodenlaser, die speziellen Eigenschaften der Bleisalz Diodenlaser dargestellt werden.

1.1.1. Funktionsprinzip von Diodenlasern

Der Hauptunterschied zwischen anderen Lasern auf atomarer oder molekularer Basis und den Halbleiterlasern besteht darin, daß die Energieniveaus im Halbleiter als kontinuierliche Verteilungen und nicht als diskrete Zustände behandelt werden müssen. Demzufolge findet der Laserübergang nicht zwischen zwei genau definierten Energieniveaus statt, sondern zwischen Zuständen, die eine Energieverteilung aufweisen. In Abb. 1.1a ist das Energieniveauschema für einen idealen Halbleiter dargestellt. Das Leitungsband (conduction band) ist vom Valenzband (valence band) durch die Energielücke (band gap), E_g , getrennt. Jedes Band besteht aus einer großen Zahl von sehr eng beieinander liegenden Zuständen, die ein Quasi-Kontinuum bilden. Gemäß dem Pauli-Prinzip kann jeder dieser Zustände nur von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden. Die Wahrscheinlichkeit, $f(E)$, der Besetzung eines Zustandes der Energie E folgt wegen der Nicht-Unterscheidbarkeit der Elektronen aus der Fermi-Dirac-Verteilung [34/

$$f(E) = 1 / \{1 + \exp[(E-F)/kT]\} \quad (1.1)$$

wobei F die Energie des Fermi-Niveaus, k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur bedeuten. Das Fermi-Niveau stellt die Grenze zwischen voll besetzten und leeren Zuständen bei $T = 0$ dar. Je höher das Fermi-Niveau im Bandschema liegt, um so mehr ist das Leitungsband mit Ladungsträgern gefüllt.

Für undotierte (intrinsische) Halbleiter befindet sich das Fermi-Niveau innerhalb der Bandlücke. Durch gezieltes Dotieren mit Donor- und Akzeptorsubstanzen (Abb. 1.1b) erhält man n- und p-Halbleiter. Beim p-Halbleiter fangen Akzeptoren Elektronen aus dem Valenzband ein und hinterlassen bewegliche "Löcher", während im n-Halbleiter Donatoratome Elektronen in das Leitungsband abgeben. Hohe Dotierung ($>10^{18}$ Atome/cm³) verschiebt das Fermi-Niveau, F , bis ins Valenz- (F_p) bzw. Leitungsband (F_n). Dotiert man beim Aufbau eines Halbleiterkristalls nacheinander mit Akzeptor- und Donatoratomen, so erhält man eine pn-Diode, die das Grundelement des Injektionslasers darstellt. Ohne eine angelegte Spannung erhält man die Situation, wie sie in Abb. 1.1c dargestellt ist. Durch die im Kristallgitter fest gebundenen negativen Akzeptor- bzw. positiven Donator-Ionen baut sich am pn-Übergang eine Spannung auf, die für die beweglichen Ladungsträger eine Potentialbarriere darstellt. Während die Bänder der p- und n-Regionen gegeneinander verschoben sind, hat das Fermi-Niveau, F , entsprechend dem thermischen Gleichgewicht, einen konstanten Wert über den gesamten pn-Übergang.

Legt man eine äußere Spannung, U , in Durchlaßrichtung der Diode an, so wird die Potentialbarriere erniedrigt und Elektronen und "Löcher" können leichter aus der n- bzw. p-Region in den pn-Übergang diffundieren (Abb 1.1d). Es existiert nun eine schmale Zone, die sowohl Elektronen als auch "Löcher" enthält. Damit ist eine für einen Laserbetrieb notwendige Besetzungsinversion erreicht worden. Elektronen, die durch einen Pumpprozeß (Injektionsstrom) ins Leitungsband gebracht wurden, thermalisieren dort innerhalb von ca. 10^{-13} s durch Intrabandübergänge in die untersten Zustände an der Bandkante /35/. Dasselbe trifft für die Elektronen nahe an der Oberkante des Valenzbandes zu, die in die untersten unbesetzten Zustände fallen und dabei Löcher zurücklassen. Diese

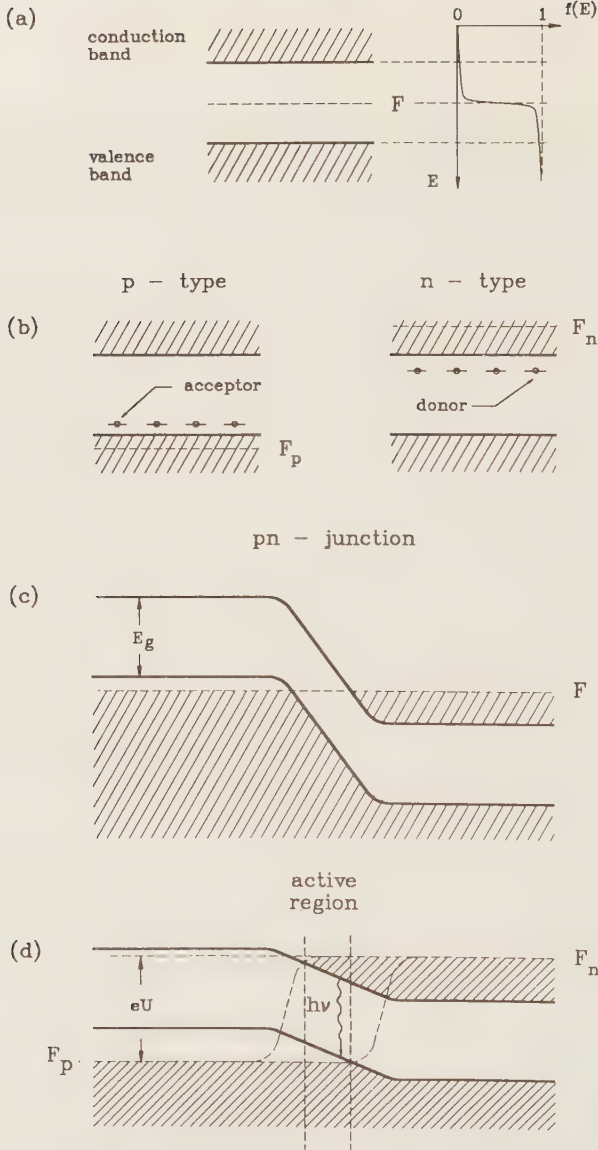


Abb. 1.1 : (a) Bänderschema eines undotierten Halbleiters,
 (b) Verschiebung der Fermi-Niveaus nach Dotierung,
 (c) pn-Übergang ohne und
 (d) mit angelegter Spannung eU .

Situation kann nur in einem nicht-thermischen Gleichgewicht existieren. Die Elektronen im Leitungsband rekombinieren mit den entstandenen Löchern im Valenzband unter Aussendung von Photonen der Energie $h \cdot \nu$. Für die Frequenz ν dieser Rekombinationsstrahlung gilt :

$$E_g < h \cdot \nu < F_n - F_p \quad \text{"1. Laserbedingung"} \quad (1.2)$$

Diese "1. Laserbedingung" beinhaltet die Bedingung der Besetzungsinversion, was im folgenden gezeigt werden soll. Durch den Pumpprozeß (Ladungsträgerinjektion) ist das thermische Gleichgewicht gestört, was dazu führt, daß das Fermi-Niveau nicht mehr örtlich konstant ist. Um dennoch für den Gleichgewichtszustand gültige Betrachtungen anstellen zu können führt man Niveaus (F_n , F_p) ein, die einem Quasi-Gleichgewicht entsprechen. Diese Quasi-Fermi-Niveaus trennen bei $T = 0 \text{ K}$ die besetzten von den unbesetzten Niveaus des Leitungs- bzw. Valenzbandes. Damit kann man für deren Besetzungswahrscheinlichkeit schreiben

$$\begin{aligned} f_c(E) &= 1 / \{1 + \exp[(E - F_n)/kT]\} \\ f_v(E) &= 1 / \{1 + \exp[(E - F_p)/kT]\} \end{aligned} \quad (1.3)$$

Die Fermi-Energie F_n der n-Region ist gegenüber der Fermi-Energie F_p der p-Region um $e \cdot U$ angehoben (Abb. 1.1d). Innerhalb des Diffusionsgebietes kommt es so zu einer Aufspaltung der Niveaus für Elektronen und Löcher. Die Besetzung, N_2 , des oberen Niveaus ist bestimmt durch das Produkt der Besetzungswahrscheinlichkeit im Leitungsband, f_c , und der Wahrscheinlichkeit der Nichtbesetzung, $(1 - f_v)$, des Valenzbandes mit Elektronen (d.h. zur Besetzung mit Löchern). Für die Besetzung des unteren Niveaus, N_1 , erhält man analog $f_v \cdot (1 - f_c)$.

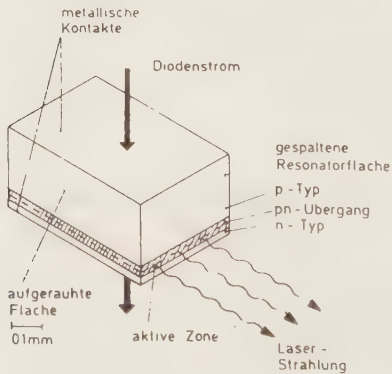
Die Bedingung für Laseraktivität, $N_2 - N_1 > 0$, (Besetzungsinversion) ist somit erfüllt, wenn gilt

$$f_c \cdot (1 - f_v) - f_v \cdot (1 - f_c) > 0 . \quad (1.4)$$

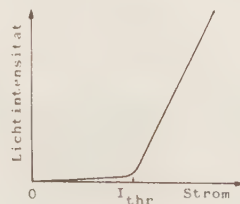
Ein Vergleich mit den Beziehungen für die Quasi-Ferminiveaus zeigt, daß die Inversionsbedingung erfüllt ist, wenn

$$F_n - F_p > E_2 - E_1 = h \cdot \nu \quad (1.5)$$

Um bei einer durch spontane Emission angeregten und durch induzierte Übergänge verstärkten Lichtwelle eine Laserschwingung zu erzielen, bedarf es eines Resonators, der einen Teil der Lichtenergie in die laseraktive Zone zuruckkoppelt. Dieser Resonator wird im einfachsten Fall durch die gespaltenen Endflächen des Kristalls selbst gebildet. Diese Fabry-Perot Anordnung ist auch bei Bleisalz-Diodenlasern die übliche Form des Resonators (Abb. 1.2a).



(a)



(b)

Abb. 1.2 (a) Schematische Aufbau eines Diodenlasers, (b) Lichtleistungs-Strom Kennlinie /36/.

Die Laserschwelle wird erreicht, wenn die Verstärkung der an den beiden Endflächen des Kristalls reflektierten Lichtwelle auf einem geschlossenen Weg durch den Resonator gerade die Gesamtverluste auf dieser Strecke kompensiert. Mit g und α als Verstärkungs- bzw. Absorptionskoeffizienten verändert sich die Lichtintensität, I , nach Durchlaufen der Strecke dx wie $dI = (g - \alpha) \cdot dx$. Berücksichtigt man, daß an den Resonatorflächen nur die Bruchteile R_1 bzw. R_2 reflektiert werden, die typischerweise 32% ausmachen, so erhält man nach Integration über einen Umlauf, $2L$, der Lichtwelle im Resonator $I(2L) = I(0) \cdot R_1 \cdot R_2 \cdot \exp[(g - \alpha)2L]$. Mit der Bedingung $I(2L) = I(0)$ ergibt sich

$$g \geq \alpha + (1/2L) \ln[1/(R_1 R_2)] \quad \text{"2. Laserbedingung"} \quad (1.6)$$

Die inneren Verluste $\alpha \cdot L$ entstehen durch Absorption an freien Ladungsträgern und Streuung in nichtaktive Bereiche, während der logarithmische Term die Auskoppelung von Energie an den Endflächen des Resonators beschreibt /35/. Der optische Verstärkungsfaktor g zeigt eine strenge Abhängigkeit von der Dichte des Stromes durch die Laserdiode. Die Laserintensität nimmt oberhalb eines Schwellstromes, I_{thr} , mit dem Strom stark zu (Abb. 1.2b). Für $I \leq I_{thr}$ erhält man vorwiegend spontane Emission großer spektraler Breite ähnlich einer Licht-emittierenden Diode (LED). Für $I > I_{thr}$ ist das emittierte Licht viel stärker gerichtet und die spektrale Breite ist wesentlich schmaler.

Bei einer Laserdiode entstehen die Lichtquanten, wie oben bereits erwähnt, innerhalb eines Resonators. Diejenigen Lichtquanten, welche in Resonatormoden hoher Güte emittiert werden, haben im Resonator eine hohe Verweilzeit, es baut sich also in den Resonanzmoden eine höhere Energiedichte auf. Beim Effekt der induzierten Emission ist die Wahrscheinlich-

keit, daß ein rekombinierendes Elektron-Lochpaar das Lichtquant phasenrichtig in einen Resonatormodus emittiert, proportional der Anzahl der Quanten, die bereits in diesem Resonatormodus vorhanden sind. Der Resonator bewirkt somit, daß nach einer Überkompensation der Resonatorverluste und dem dadurch bewirkten hohen Ansteigen der Intensität in einem Resonatormodus, nur mehr wenige Trägerpaare spontan rekombinieren, weil sie, bevor sie auf Grund ihrer Lebensdauer zu einer spontanen Rekombination neigen, bereits durch die vorhandenen Quanten zu einer induzierten, kohärenten Emission in den betreffenden Resonatormodus gezwungen werden. Es liegt also ein Oszillator vor, der im Idealfall ein Sinussignal konstanter Amplitude und Phase liefert. Tatsächlich wird es nach wie vor spontane Rekombinationen geben, welche die Ursache von Amplitudenschwankungen um den stationären Wert und von zufälligen Phasenschwankungen sind. Die Bandbreite der Emission eines Lasers in einem Resonatormodus ist praktisch allein durch die Phasenschwankungen bestimmt, die Amplitudenschwankungen sind so klein, daß sie zur Linienbreite nichts beitragen.

Bei der Anwendung von Lasern als Sendedioden in der optischen Nachrichtentechnik und für spektroskopische Zwecke ist deren Modulationsverhalten besonders wichtig. Dabei stellt sich die direkte Modulierbarkeit der Diodenlaser über den Injektionsstrom als Vorteil heraus. Weil bei einer Laserdiode die Ladungsträgerlebensdauer durch die dominierende induzierte Emission wesentlich verkürzt wird, kann die Laserdiode viel schneller moduliert werden, als dies z.B. bei der LED der Fall ist. Da die jeweilige Ladungsträgerdichte im Laser nicht nur vom Injektionsstrom, sondern über die Rate der induzierten Emission auch von der Photonendichte im Resonator abhängt, ist die Möglichkeit von "Relaxationsschwingungen" gegeben. Dies kann man verstehen, wenn man berücksichtigt,

daß eine hohe Photonendichte ein kleiner werden der Ladungsträgerdichte bedingt. Dadurch sinkt die Photonen-erzeugung und die Photonendichte nimmt stark ab, wodurch eine hohe Trägerdichte akkumulieren kann; dadurch steigt wiederum die Photonendichte, usw. Für eine formale Beschreibung der Modulationseigenschaften von Diodenlasern geht man von den Bilanzgleichungen für das zeitliche Verhalten der Photonen- und Elektronendichten im Laser aus /35/, die hier jedoch nicht diskutiert werden sollen. Die Analyse einer Kleinsignal-Analog-Modulation ergibt für die Frequenz der Relaxationsoszillationen Werte im Bereich von einigen GHz. Experimentell mißt man für verschiedene Laser Werte von 1 bis 10 GHz /80/, wobei die große Streuung im wesentlichen auf unterschiedlichen Photonenlebensdauern bei verschiedenen Resonatorlängen beruht.

Die Lage der Relaxationsoszillation bestimmt die Modulationsbandbreite von Diodenlasern. Diese ist insbesondere entscheidend für die digitale Informationsübermittlung bei hohen Bitraten, da der Laser auf Grund von Resonanzeffekten im Bereich der Relaxationsoszillationen zu sog. "Selbst-Pulsationen" /03/ neigt. Unterhalb der Frequenz der Relaxationsoszillation ergibt sich ein Plateaubereich konstanter Modulierbarkeit, der für eine verzerrungsfreie Analogmodulation ausgenützt werden kann.

Die im Rahmen dieser Arbeit zur Hochfrequenz-Modulation von Bleisalz Diodenlasern verwendeten Modulationsfrequenzen liegen im Bereich von etwa 100 bis 200 MHz, so daß hier von einer konstanten Modulierbarkeit ausgegangen werden kann.

1.1.2. Eigenschaften von Bleisalz Diodenlasern

Von verschiedenen anderen Halbleiterlasern verdienen die Laser auf der Basis von ternären, halbleitenden Verbindungen /37,38/ der Elemente Blei, Zinn, Schwefel, Selen, Cadmium, Europium und Tellur, die als Bleichalkogenide bezeichnet werden, besondere Beachtung (Abb. 1.3). Sie sind von großem spektroskopischen Interesse, weil sie alle im mittleren Infrarot zwischen 3 und 30 μm emittieren. In dieser sogenannten "fingerprint" Region weisen die meisten Moleküle charakteristische Rotations-Vibrations-Spektren auf.

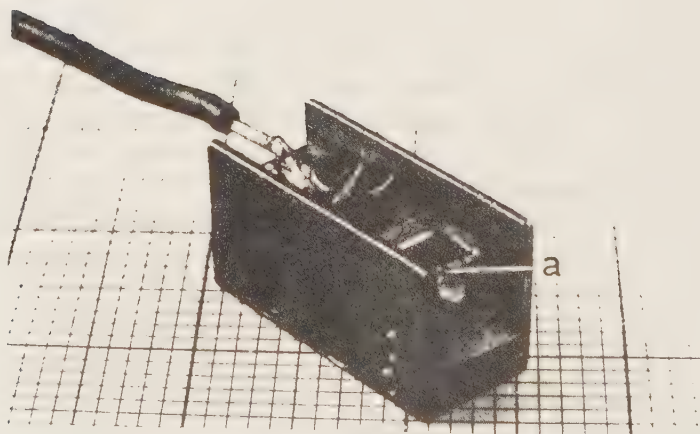


Abb. 1.3 : Typischer Bleisalz Diodenlaser; der eigentliche Kristall ist mit a gekennzeichnet /36/.

Bleisalz Diodenlaser, wie z.B. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ -Laser, sind ähnlich wie die konventionellen GaAlAs-Injektionslaser aufgebaut, wobei man je nach Stöchiometrie p- oder n-Leitung erhält. Sie können allerdings nur bei tiefen Temperaturen, $T < 100 \text{ K}$, betrieben werden, da bei höheren Temperaturen nichtstrahlende Rekombinationsprozesse stark zunehmen /39/.

Wie bei den III-V-Verbindungen bestimmt der von der stöchiometrischen Zusammensetzung abhängige Bandabstand die Emissionswellenlänge. Die entsprechenden Bereiche sind in Abb. 1.4 für einige Verbindungen dargestellt. Außerdem sind einige Absorptionsbanden von Molekülen eingetragen.

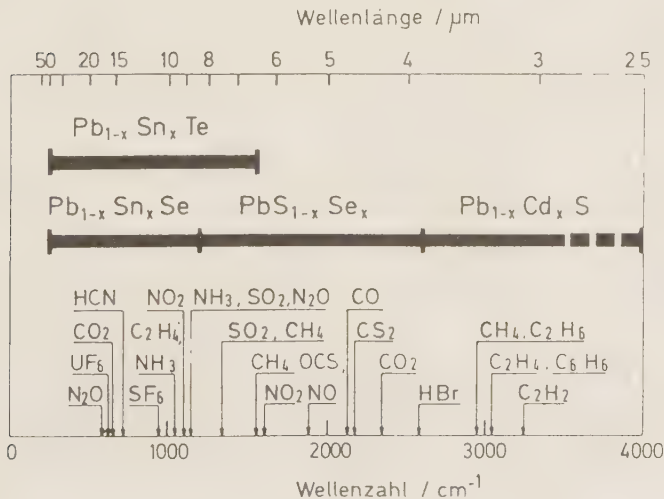


Abb. 1.4 : Spektraler Emissionsbereich von Bleisalz Diodenlasern und Lage wichtiger Absorptionsbanden /36/.

Der grobe Emissions-Wellenlängenbereich ergibt sich aus der spezifischen Zusammensetzung durch den stöchiometrischen Koeffizienten x . Bei gegebener Zusammensetzung kann die Emissionsfrequenz über einen Bereich von etwa 200 cm^{-1} grob abgestimmt werden. Dies erfolgt meist über ein externes Kühlsystem durch eine Temperaturänderung mit einer Abstimmrate von 1 bis $4 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Eine Feinabstimmung kann mit einer Änderung des Diodenstroms durch die dabei hervorgerufene Temperaturänderung erzielt werden. Der Bereich liegt hier bei etwa $10 \text{ cm}^{-1}/\text{A}$, bzw. $300 \text{ MHz}/\text{mA}$. Ein typisches Beispiel ist in Abb. 1.5a für einen PbS_{Se}-Laser gezeigt.

Die Wellenlänge läßt sich allerdings nicht kontinuierlich durch eine Temperaturänderung ΔT gemäß $\Delta \nu_g = \Delta E_g(T)/h$ abstimmen, da sich gleichzeitig mit dem Bandabstand auch der Brechungsindex n des Materials um $\Delta n = (\partial n / \partial T) \cdot \Delta T$ und folglich auch die Eigenfrequenz ν_{FP} der longitudinalen Moden des Resonators um $\Delta \nu_{FP} = \nu_{FP} \cdot \Delta n / n$ ändert (Abb. 1.5b).

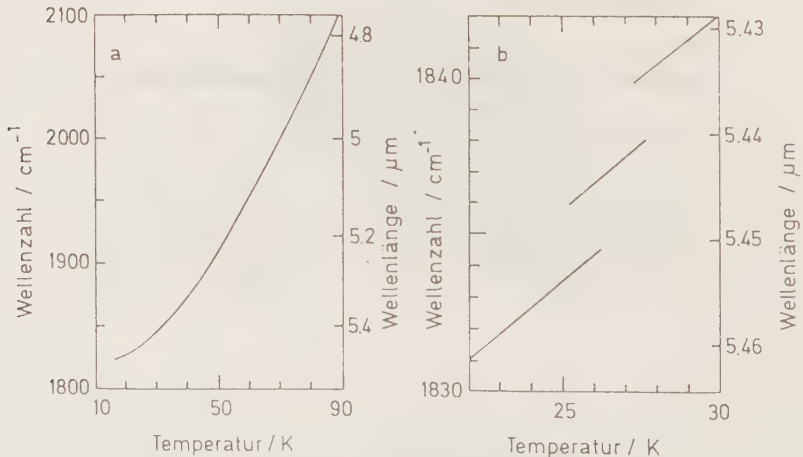


Abb. 1.5 : (a) Temperaturgrobabstimmung und
(b) Temperaturfeinabstimmung eines Diodenlasers /36/.

Beim Abstimmen durch Temperaturänderung verschiebt man das Verstärkungsprofil entlang der Frequenzachse. Es schwingt dabei immer der Resonatormode λ_m an, der die höchste Verstärkung hat (Abb. 1.6). Würden sich die Eigenfrequenzen des Resonators simultan mit dem Bandabstand verschieben, würde immer derselbe Mode oszillieren und eine kontinuierliche Abstimmung wäre so möglich. Gleichzeitig mit der Temperaturänderung verschieben sich jedoch die Resonatoreigenfrequenzen nur um $\Delta\nu_{FP} \approx 0,1 \Delta\nu_g$. Somit wird beim Abstimmen ein benachbarter Mode höher verstärkt und die Laseroszillation wird auf diesem Mode dominieren ("mode hopping"). Der kontinuierliche Abstimmungsbereich eines Modes beträgt hier typisch $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$ bei Modenabständen $\Delta\lambda_{FP}$ von 1-2 cm^{-1} . Dabei beträgt die Linienbreite eines Modes im kontinuierlichen Betrieb etwa 10^{-4} cm^{-1} .

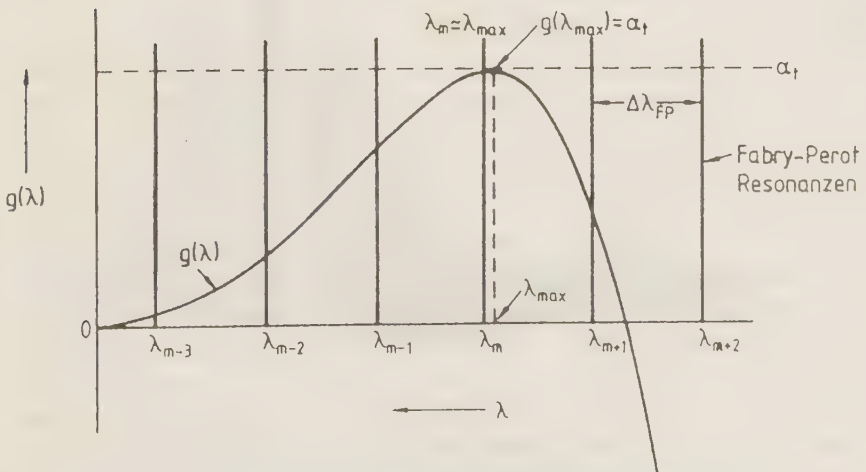


Abb. 1.6 : Optische Verstärkung g als Funktion der Wellenlänge mit Fabry-Perot Resonanzen λ_m /40/.

Abb. 1.7 zeigt eine im Rahmen dieser Arbeit gemessene, typische Modencharakteristik eines Bleisalz-Lasers. Bei einer festen Temperatur von 85 K wurde bei konstantem Strom das Spektrum des Lasers mit einem 1/4-m-Monochromator aufgenommen und die Intensität als Funktion von Wellenzahl und Injektionsstrom dargestellt.

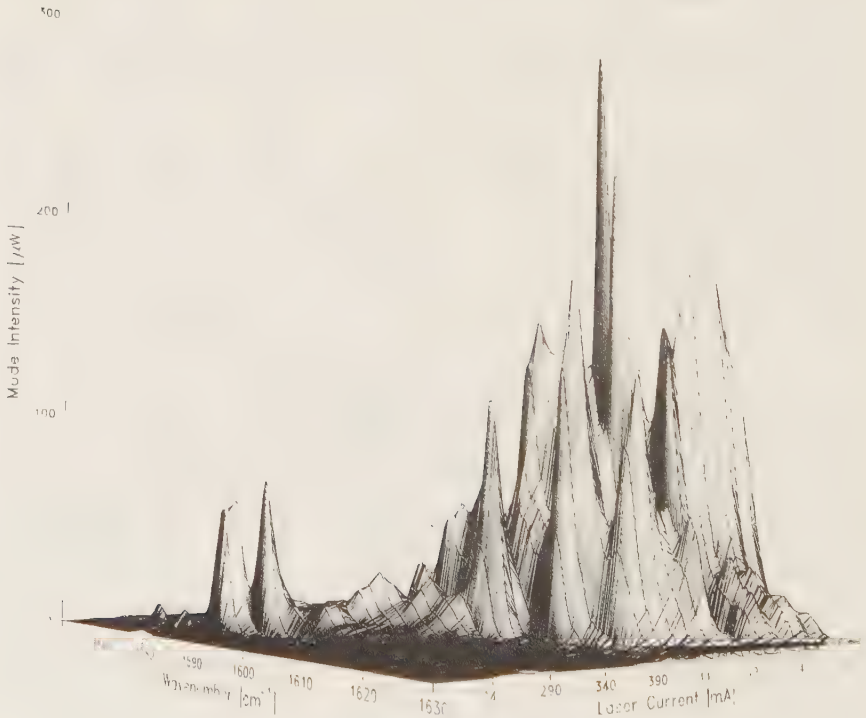


Abb. 1.7 : Typische Modencharakteristik eines Bleisalz Diodenlasers bei einer Temperatur von 95 K. Bei 1580 cm^{-1} liegt der Schwellenstrom des Lasers um 210 mA.

Man erkennt, daß bei der eingestellten Temperatur der Schwellenstrom des Lasers bei 210 mA liegt und bei Erhöhung des Stromes eine Verschiebung der Emissionswellenlänge zu höheren Wellenzahlen hin auftritt. Auffällig ist auch, daß Einmoden-Betrieb nur knapp oberhalb der Schwelle erreicht werden kann, während bei höheren Strömen immer mehr Moden innerhalb der Verstärkungskurve anschwingen. Die erzielbaren Ausgangsleistungen liegen bei Werten von etwa 1 mW bei Strömen von etwa 800 mA.

Durch günstige Einstellung von Betriebstemperatur und Strom lassen sich bei den heute verfügbaren Bleisalz-Lasern oft Bereiche finden, in denen Einmoden-Betrieb möglich ist. Jedoch lassen vor allem die Reproduzierbarkeit und Lebensdauer heutiger Laser noch einiges zu wünschen übrig. Weltweit werden zur Zeit nur von vier Firmen Bleisalz-Diodenlaser kommerziell hergestellt (Fujitsu Laboratories, Kobe, Japan; Laser Analytics Inc., Bedford, USA; Fraunhofer Institut für physikalische Meßtechnik, Freiburg, BRD; Laser Monitoring Systems, Hull, England). Die Auswahl geeigneter Laser unter den Randbedingungen hoher optischer Leistung (1 mW), hoher Arbeitstemperatur (>77 K) und Einmoden-Betrieb, bei vorgegebener Emissionswellenlänge für spektroskopische Analysen, kann, wenn überhaupt, von den Herstellern nur mit hohen Kosten realisiert werden. So liegen die Preise für verfügbare Laser zwischen 13000.- und 30000.- DM. Zum Vergleich liegt der Preis für einen guten Single-Mode-GaAlAs Laser mit einer Emissionswellenlänge von 790 nm und einer Ausgangsleistung von 15 mW bei etwa 100 DM. Es ist jedoch zu erwarten, daß durch den Einsatz von neuen Strukturen (DBP-, DFB-Laser /41/) und Verfahren (Molekularstrahl-Epitaxie, MBE, /42/) in Zukunft qualitativ hochwertigere Bleisalz-Diodenlaser verfügbar sein werden.

1.2. TDLAS - Stand der Technik

Zur Messung atmosphärischer Spurengase werden immer häufiger Dioden-Laser-Absorptionsspektrometer (TDLAS = Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer) eingesetzt. Die zunehmende Verbreitung der TDLAS-Meßverfahren ist bedingt durch die Spezifizität, Empfindlichkeit, Meßgeschwindigkeit und universelle Anwendbarkeit der Technik. Im Gegensatz zu vielen anderen Instrumenten, läßt sich die Spezifizität eines TDLAS-Instrumentes leicht durch Messung an verschiedenen Absorptionslinien überprüfen. Mit den derzeit eingesetzten TDLAS-Instrumenten können, bei einer Integrationszeit im Bereich von Sekunden, optische Dichten um 10^{-5} nachgewiesen werden.

Bei Verwendung von optischen Mehrfach-Reflektionszellen mit Absorptionsweglängen von ca. 100 m, sind Messungen verschiedener Spurengase mit Nachweisgrenzen um etwa 0,1 ppbv möglich (siehe Tabelle 1.1). Bei etwas schlechteren Nachweisgrenzen sind auch Messungen mit einer Zeitauflösung von 1 s und weniger berichtet worden /43/. Mit dem gleichen Instrument lassen sich mit mehreren geeigneten Lasern alle Moleküle messen, die im Unterdruck aufgelöste IR-Spektren im Bereich von 3 - 30 μm (Bleisalz-Laser) oder im nahen Infrarot (GaAlAs-Laser) liefern. Dazu gehören fast alle wichtigen Spurengase, wie z. B. NO_2 , SO_2 , N_2O , NH_3 , H_2O_2 , O_3 , etc., die aus weniger als 5 Atomen zusammengesetzt sind.

Im folgenden werden nun die Prinzipien der derzeit verwendeten spektroskopischen Verfahren zur Spurengasanalyse mit Diodenlasern beschrieben. Es handelt sich dabei um die "derivative" und die "fast-scan" Technik.

Molekül	Linie (cm ⁻¹)	Nachweis- grenze (ppb)	Weglänge (m)	Meßzeit (sec)	Ref.
NO	1854	0.3	40	30	/44/
	1880	1.5	48	1	/48/
	a	0.1	40	120	/55/
NO ₂	1604	0.2	40	30	/44/
	1604	0.075	40	1	/47/
	a	0.025	200	300	/55/
HNO ₃	1722	0.35	40	300	/44/
HNO ₂	1260	10-20	35	a	/53/
N ₂ O	1297	0.04	50	0.4	/45/
	1141	1.0	200	a	/46/
NH ₃	1141	0.1	200	3	/46/
	a	0.1	35	a	/53/
H ₂ O ₂	1284	0.6	40	180	/54/
	a	0.1	200	40	/55/
SO ₂	1142	3.0	200	10	/46/
	1350	1.0	35	a	/53/
	1350	0.2	160	3	/52/
O ₃	1052	0.5	300	3	/49/
CO	2128	1.0	17.3	1	/56/
CH ₂ O	1720	0.3	35	a	/53/
	a	0.04	200	3	/55/
HCl	2752	50	64	1	/50/
	2926	0.25	40	100	/51/

a - keine Angabe

Tabelle 1.1: Berichtete Leistungen von TDLAS Instrumenten
zum Nachweis atmosphärischer Spurengase /57/.
(Mehrfachspiegelungssysteme bei niedrigem Druck)

1.2.1. Die "derivative" und die "fast-scan"-Technik

Die kleinste nachweisbare optische Dichte bei der spektroskopischen Analyse hängt letztlich vom erreichbaren Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) ab. Bei der reinen Absorptionsspektroskopie wird die Transmission von Laserstrahlung mit (I) und ohne (I_0) Absorber gemessen. Durch Bildung des Quotienten $(I_0 - I)/I_0$ wird die optische Dichte und damit die Teilchenkonzentration ermittelt. Bei der Differenzbildung $I_0 - I$ zweier etwa gleich großer Intensitäten im Falle kleiner Absorptionen (ca. 10^{-3}) ist die Nachweisgrenze durch Rauschen limitiert. Ziel jeglicher Empfindlichkeitssteigerung muß daher eine Reduktion des Rauschens bzw. eine Erhöhung des SNR sein. In der Praxis werden dazu zur Zeit im wesentlichen zwei Verfahren angewendet : die "derivative" Spektroskopie und die "fast-scan"-Technik.

Bei der derivativen Technik /58,59/ wird die Reduzierung des Rauschens durch schmalbandige Detektion erzielt. Dazu wird die Laserstrahlung mit einer Frequenz im Bereich von einigen kHz moduliert und anschließend phasenempfindlich mit einem Lock-in-Verstärker detektiert. Den Ausgangspunkt für eine vereinfachte Darstellung des Verfahrens bildet das Lambert-Beer Gesetz :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\sigma(\lambda) \cdot l \cdot c} \quad (1.7)$$

mit

$\sigma(\lambda)$: Absorptionskoeffizient [cm^2/mol]
 l : Absorptionsweglänge [cm]
 c : Konzentration [mol/cm^3]

Entwickelt man die Intensität nach der Wellenlänge in einer Taylor-Reihe um λ_0 so erhält man :

$$I(\lambda) = I(\lambda_0) + \frac{dI}{d\lambda}(\lambda_0) \cdot (\lambda - \lambda_0) + \frac{d^2I}{d\lambda^2}(\lambda_0) \frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2!} + \dots \quad (1.8)$$

Wellenlängenmodulation des Lasers mit $\lambda = \lambda_0 + \delta \sin(\omega t)$, bzw. $(\lambda - \lambda_0) = \delta \sin(\omega t)$ mit Modulationshub δ und mit der Modulationsfrequenz ω und ergibt eingesetzt :

$$I(\lambda_0, t) = I(\lambda_0) + \frac{dI}{d\lambda}(\lambda_0) \cdot \delta \sin(\omega t) + \frac{d^2I}{d\lambda^2}(\lambda_0) \cdot \frac{\delta^2 \sin^2(\omega t)}{2!} + \dots \quad (1.9)$$

und nach einfachen trigonometrischen Umformungen erhält man eine Entwicklung nach Vielfachen der Modulationsfrequenz ω :

$$\begin{aligned} I(\lambda_0, t) = I(\lambda_0) + \frac{dI}{d\lambda}(\lambda_0) \cdot \delta \sin(\omega t) + \frac{\delta^2}{4} \cdot \frac{d^2I}{d\lambda^2}(\lambda_0) + \\ + \frac{\delta^2}{4} \cdot \frac{d^2I}{d\lambda^2}(\lambda_0) \cdot \cos(2 \cdot \omega t) + \dots \end{aligned} \quad (1.10)$$

Zur Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten bildet man die erste Ableitung der Intensität I nach der Wellenlänge

$$\frac{dI}{d\lambda} = \frac{dI_0}{d\lambda} e^{-\sigma(\lambda) \cdot l \cdot c} - \frac{d\sigma(\lambda)}{d\lambda} \cdot c \cdot I_0 \cdot e^{-\sigma(\lambda) \cdot l \cdot c} \quad (1.11)$$

oder

$$\frac{1}{I} \frac{dI}{d\lambda} = \frac{1}{I_0} \frac{dI_0}{d\lambda} - l \cdot c \cdot \frac{d\sigma(\lambda)}{d\lambda} \quad (1.12)$$

Unter der Annahme, daß sich die Intensität mit der Wellenlänge nicht ändert, ergibt sich ein linearer Zusammenhang

zwischen der ersten Ableitung und der Konzentration c . Die Bildung der zweiten Ableitung ergibt :

$$\frac{d^2 I}{d\lambda^2} = \frac{1}{I_0} \frac{d^2 I_0}{d\lambda^2} + \left(l c \cdot \frac{d\sigma(\lambda)}{d\lambda} \right)^2 - \frac{2}{I_0} \frac{dI_0}{d\lambda} \frac{d\sigma}{d\lambda} \cdot l c - l c \cdot \frac{d^2 \sigma}{d\lambda^2} \quad (1.13)$$

Hier besteht ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen der zweiten Ableitung und der Konzentration c , wenn man annimmt, daß die "Krümmung" $d^2 I_0 / d\lambda^2$ vernachlässigbar ist. Wenn man das Signal an der Stelle $\lambda = \lambda_0$ betrachtet, verschwinden der zweite und der dritte Term in obiger Gleichung, weil die "Steigung" $d\sigma/d\lambda$ im Zentrum der Absorptionslinie Null ist. Mit einem Lock-in-Verstärker kann man nun schmalbandig und selektiv bei der einfachen Modulationsfrequenz ω ("1f") oder bei der doppelten Modulationsfrequenz 2ω ("2f") detektieren und man erhält so ein Signal, dessen Amplitude über die Ableitungen linear mit der Konzentration zusammenhängt ("Derivativ-Spektroskopie"). Über die Lock-In-Zeitkonstante wird die Integrationszeit, bzw. die Messbandbreite festgelegt. Wird während der Messung der Laser über eine Absorptionslinie durchgestimmt, so ist bei der Festlegung der Durchstimmgeschwindigkeit (im Bereich von einigen Hz) die gewählte Lock-In-Zeitkonstante zu berücksichtigen.

Während man bei der "Derivativ-Spektroskopie" die Methode der schmalbandigen Detektion ausnutzt, verwendet man bei der "fast-scan"-Technik eine breitbandige Detektion. Somit sind große Scanfrequenzen möglich. Die notwendige Bandbreitenreduzierung geschieht hier über digitale Mittelwertbildung. Dazu werden, während die Rampe durchgefahen wird, die Meßwerte digitalisiert und in einem Rechner abgespeichert. Für jeden Durchgang der Rampe werden die neuen Meßwerte erfaßt und nach einer festgelegten Anzahl von Durchgängen wird über die aufgezeichneten Daten gemittelt. Um eine höhere

Datenaufzeichnungsrate zu ermöglichen, können auch digitale Signal-Mittelwertbildner (Digital Signal Averager) eingesetzt werden, die bei einer 28 Bit Auflösung eine Abtastrate von bis zu 200 kHz ermöglichen. Während beim Mitteln über n kohärente Signale sich ein Wert proportional zu $1/n$ ergibt, erhält man bei der Mittelung inkoheränter Signale (Rauschen) eine $1/\sqrt{n}$ -Abhängigkeit. Für die "fast-scan"-Technik bedeutet dies eine Rauschreduktion, bzw. Bandbreitenreduzierung um den Faktor 10 bei Mittelung über 100 Messwerte. Dies impliziert eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, und damit der Nachweisgrenze, um den Faktor 10.

1.2.2. Erzielte Nachweisgrenzen

In der Praxis wurden die beiden oben angesprochenen Methoden mit Erfolg angewandt. Beide Techniken benutzen niederfrequente Modulationsfrequenzen im kHz-Bereich. Als Beispiele für die "derivative" Technik wurden die Arbeiten von Schiff et al. /60/, Sachse et al. /61/, Fried et al. /62/ und Reid et al. /63/ analysiert. Als typische Vertreter der "fast-scan"-Technik seien die Arbeiten von Cassidy & Reid /64/, sowie die von Silver & Stanton /65/ genannt. Bei einigen Publikationen sind keine genauen Angaben zur Detektionsbandbreite und zur Definition der Nachweisgrenze gemacht. Die in Tabelle 1.2 angegebenen Werte können daher einen Fehler von bis zu 50% haben und sollen im wesentlichen den "Stand der Technik" repräsentieren. Mit der "derivativen" und der "fast-scan"-Technik konnten bisher vergleichbare Ergebnisse erzielt werden, wobei die minimale nachweisbare optische Dichte etwa 10^{-5} bezogen auf eine Meßbandbreite von 1 Hz ist.

Autor	Technik	Nachweisgrenze	Δf	Ref.
Schiff et al.	2f, scanning	$1 \cdot 10^{-5}$	0,33 Hz	/60/
Cassidy&Reid	avg. fast scan	$1 \cdot 10^{-5}$	3,2 Hz	/64/
Silver&Stanton	avg. fast scan	$1 \cdot 10^{-3}$	1,56 kHz	/65/
Sachse et al.	2f, w/o scanning	$4,5 \cdot 10^{-5}$	3 Hz	/61/
Fried et al.	2f, scanning	$1 \cdot 10^{-5}$	1 Hz	/62/
Reid et al.	2f, scanning	$6,4 \cdot 10^{-6}$	0,12 Hz	/63/

Tabelle 1.2 : Nachweisgrenzen der optischen Dichte bei einem SNR von 1 mit abgeschätzter Bandbreite für "derivativ" und "fast scan"-Techniken mit Bleisalz-Diodenlasern.

Übertragen auf das Mischungsverhältnis ergeben sich Nachweisgrenzen von Bruchteilen von ppbv ($1 \text{ ppbv} = 1 \cdot 10^{-9}$ Volumenanteile) für mittlere bis starke Absorptionslinien bei der Benutzung von Mehrfachreflektionszellen mit Absorptionsweglängen von 100 m. Schwach absorbierende Substanzen mit geringem Mischungsverhältnis, wie z.B. HO_2 -Radikale, können daher nicht gemessen werden.

Die kleinste nachweisbare optische Dichte bei allen Absorptionsmeßtechniken ist limitiert durch die Photonenstatistik, d.h. die Nachweisgrenze kann bei n Photonen auf dem Detektor nicht besser als $1/\sqrt{n}$ sein. Betrachtet man die Ausgangsleistung bei den derzeit kommerziell verfügbaren Bleisalz-Diodenlasern, so zeigt sich, daß unter Berücksichtigung der üblichen Quanteneffizienzen von IR-Detektoren, die erzielten Nachweisgrenzen weit über den theoretisch möglichen Werten liegen. Aufgrund der niedrigen Modulationsfrequenzen bei den herkömmlichen "derivativ" und "fast scan" Spektrometern kann man annehmen, daß die Nachweisgrenze durch das bei diesen Frequenzen dominierende $1/f$ -Rauschen gegeben ist. Durch Anwendung höherer Modulationsfrequenzen besteht die Möglichkeit diese Grenze zu überwinden. Dazu wird im folgenden die Methode der Hochfrequenz-Modulation beschrieben.

1.3. FM - Spektroskopie

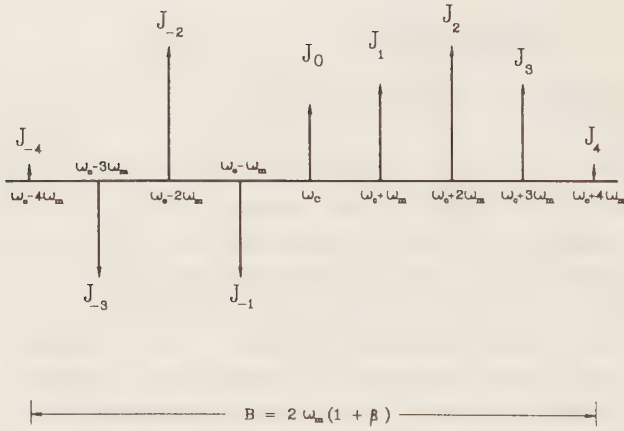
1.3.1. Das Prinzip der FM-Technik

Das Prinzip der Frequenz-Modulations-Technik (FM) ist in der Nachrichten- und Hochfrequenz-Technik (HF) /66/ seit langem bekannt und wird z.B. im UKW-Rundfunk (88-108 MHz) angewandt. Zur Informationsübertragung moduliert man die Frequenz einer Trägerwelle, ω_c , mit einem Audiosignal, $f(t)$. Die dabei entstehenden hochfrequenten Signale sind proportional zu $\cos[\omega_c + \beta \cdot f(t)] \cdot t$, wobei β der FM-Modulationsindex ist. Im Gegensatz dazu, wird bei der im Mittelwellenbereich (MW), von 0.54 - 1.6 MHz, verwendeten Amplitudenmodulation (AM), die Signalamplitude gemäß $[1 + M \cdot f(t)] \cdot \cos(\omega_c \cdot t)$ moduliert, wobei hier M der AM-Index ist. Ein Gefühl für die Überlegenheit der FM-Technik im UKW-Band erhält man, wenn man das Untergrundrauschen von MW-Sendern mit dem von UKW-Stationen vergleicht. Bei FM-Empfängern findet man ein weitaus besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis, was eine qualitativ hochwertigere Übertragung zuläßt. Die Anwendung der FM-Technik im MW-Bereich ist nicht möglich, da wegen der für die FM-Übertragung notwendigen Bandbreite von ca. 150 kHz, im gesamten MW-Band nur etwa 6 Sender arbeiten könnten.

Moduliert man die Frequenz eines Trägers nicht mit einem Audiospektrum $f(t)$, sondern mit einer diskreten Sinusschwingung der Frequenz ω_m , so erhält man ein FM-Spektrum, das aus einem Träger, ω_c , und Seitenbanden, $\omega_c \pm n \cdot \omega_m$, bei ganzzahligen Vielfachen, n , der Modulationsfrequenz, ω_m , besteht (Abb. 1.8a). Aufgrund der Beziehung /67/

$$\exp\{i \cdot \beta \cdot \sin \omega_m t\} = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} J_n(\beta) \cdot \exp\{i n \omega_m t\} \quad (1.14)$$

(a)



(b)

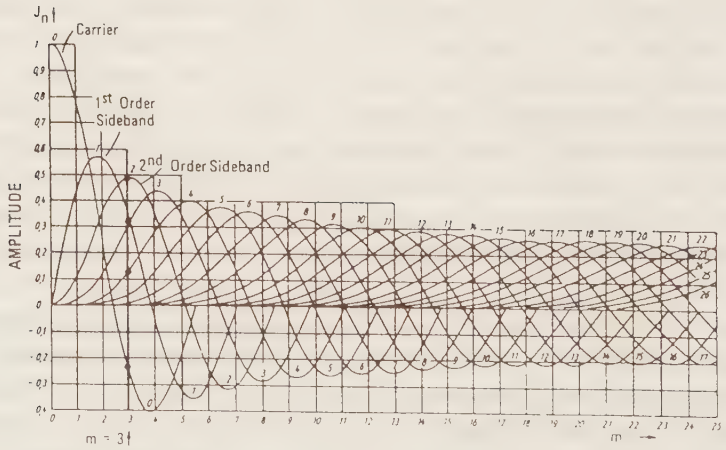
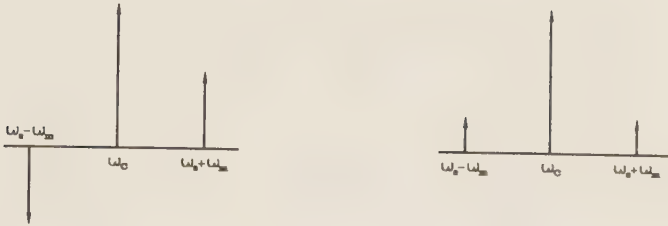


Abb. 1.8: (a) Breitbandiges FM Signal bei Modulation mit $\beta=3$;
 (b) Besselfunktionen $J_n(\beta)$ /68/.

(a)

narrowband FM

AM



(b)

simultaneous FM and AM

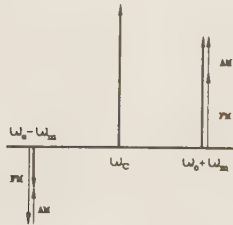


Abb. 1.9 : (a) reines FM- und reines AM-Spektrum und
(b) simultane Frequenz- und Amplituden-Modulation.

ist die Intensitätsverteilung auf die Seitenbanden bei einem FM-Index β durch die Besselfunktionen, $J_n(\beta)$, gegeben (Abb. 1.8b). Bei kleinem Modulationsindex, $\beta < 1$, ergibt sich ein FM-Spektrum, das aus einem starken Träger, ω_c , ($J_0(\beta) \approx 1$) und zwei schwachen Seitenbanden bei $\omega_c \pm \omega_m$ ($J_{\pm 1}(\beta) \approx \beta/2$) besteht. Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Amplituden-Modulation vor. Berücksichtigt man jedoch die Phasenlage, so haben bei FM die ersten Seitenbanden bei gleicher Amplitude eine entgegengesetzte Phase, während bei AM die Phase von oberem und unterem Seitenband gleich ist (Abb. 1.9a). Daraus ergibt sich die wichtige Konsequenz, daß bei simultaner Frequenz- und Amplituden-Modulation, die Gleichheit der Amplituden von oberem und unterem Seitenband gestört ist (Abb. 1.9b)

Die Anwendung des FM-Verfahrens auf die Modulation von Lasern und die optische Heterodyn-Spektroskopie wurde 1979 von Bjorklund /69/ vorgeschlagen. Während man in der Nachrichtentechnik durch Frequenzmodulation Informationen überträgt, erhält man bei der FM-Spektroskopie Signale aus einem gemessenen Heterodyn-Schwebungssignal, das entsteht, wenn im Spektrum eines frequenzmodulierten Laserstrahls ein Seitenband durch eine Absorptionslinie eines Moleküls gestört wird. Die wesentliche Idee des Verfahrens besteht darin, daß die Modulationsfrequenz, ω_m , groß gegenüber der Linienbreite der zu spektroskopierenden Moleküle gewählt wird, so daß eine Absorptionslinie beim Durchstimmen der Laserfrequenz, ω_c , mit einem einzigen Seitenband (z.B. $\omega_c + \omega_m$) abgetastet werden kann. Sowohl die Absorption, δ , als auch die Dispersion, ϕ , der Probe können durch Messung der Phase und Amplitude des detektierten HF-Signals bestimmt werden, wenn beim Durchstimmen des Lasers das FM-Spektrum durch die Probe beeinflusst wird (Abb. 1.10b). Wegen der Mischung der Trägerfrequenz mit den Seitenbanden auf dem Detektor wird diese Technik zu den Heterodyn-Techniken gezählt.

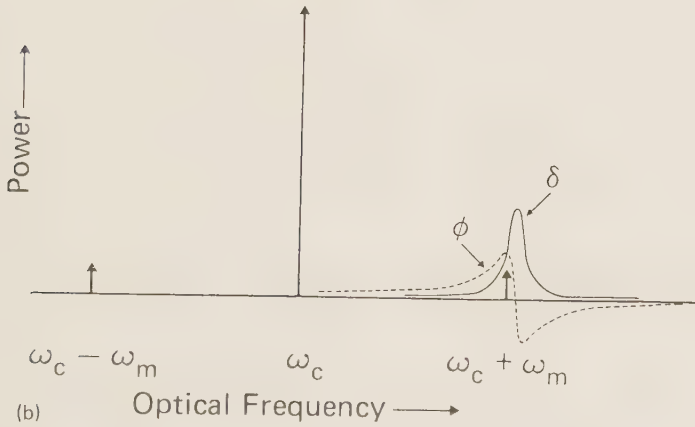
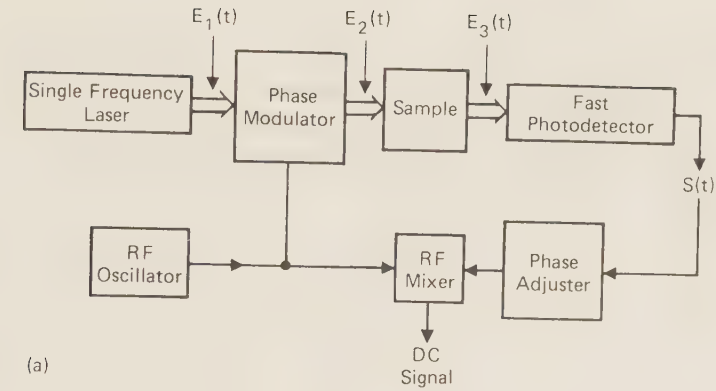
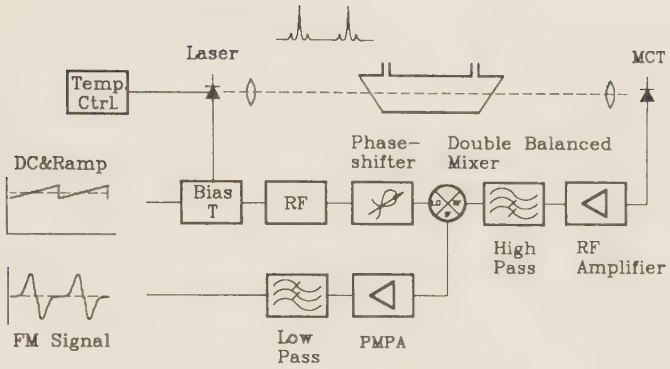


Abb. 1.10 : (a) FM-Schema mit elektro-optischem Modulator und
(b) Darstellung der FM im Frequenzbereich /71/.

Der ursprünglich von G. Bjorklund angegebene experimentelle Aufbau /69/ ist in Abb. 1.10a dargestellt. Dabei wird die Feldstärke eines Farbstoff-Lasers, $E_1(t)$, über einen elektro-optischen Modulator mit Hochfrequenz, ω_m , moduliert ($E_2(t)$). Dieser FM-Strahl tastet eine molekulare Absorptionslinie ab und trifft auf einen schnellen Photodetektor ($E_3(t)$). Anschließend wird über konventionelle RF-Techniken die Fourier-Komponente ω_m des Signals detektiert /70-75/.

Für die Anwendung der FM-Technik auf die Absorptionsspektroskopie mit Dioden-Lasern ist es sehr günstig, daß sich diese Laser direkt durch die Modulation des Injektionsstroms bis in den GHz-Bereich modulieren lassen /76-84/. Damit entfällt die Notwendigkeit, wenig effiziente und teure externe Modulatoren einzusetzen. Diodenlaser haben die angenehme Eigenschaft, daß ihre Emissionswellenlänge über den Injektionsstrom, bzw. über die Temperatur, eingestellt werden kann. Abb. 1.11a zeigt das modifizierte FM-Schema, wie es für das später beschriebene Spektrometer mit Bleisalz Diodenlasern verwendet wurde. Stimmt man die Emissionswellenlänge des Lasers mit einem DC-Strom z.B. auf eine spezifische Absorption eines Spurengases ab und überlagert man zusätzlich eine kleine Stromrampe, um den Laser durchzustimmen, so kann man die zu untersuchende Absorptionslinie abfahren. Ein über ein Bias-T /66/ zusätzlich mit Hochfrequenz (RF) modulierter Laser, erzeugt u.a. auf einem schnellen IR-Detektor (MCT) sowohl die Schwebungsfrequenz des oberen ($\omega_c + \omega_m$), als auch die des unteren Seitenbandes ($\omega_c - \omega_m$) mit dem Träger ω_c (also gerade die Modulationsfrequenz, ω_m). Diese Frequenz wird verstärkt und die Amplituden- und Phasenschwankungen mit einem Mischer detektiert, der in Kombination mit dem Phasenschieber als "Hochfrequenz-Lock-in-Verstärker" wirkt.

(a)



(b)

FM Beam Probing a Spectral Feature

FM Signal (Absorption)

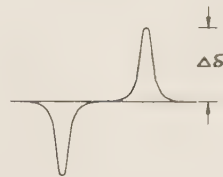
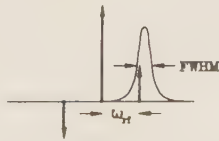


Abb. 1.11 : (a) Anwendung der FM auf Diodenlaser und
(b) Schema zur Generierung von FM Signalen.

Erfährt der Laserstrahl auf seinem Weg vom Sender zum Empfänger keinerlei Beeinflussung, so ergibt sich, auf Grund der entgegengesetzten Phasenlage des oberen und unteren Seitenbandes, ein "Netto-Null-Signal". Dies ändert sich, sobald der Laserstrahl durch eine Zelle mit absorbierenden Medien (z.B. Spurengase) geschickt wird. Ist z.B. das obere Seitenband auf eine Absorptionslinie abgestimmt, so findet eine Änderung der Transmission im oberen Seitenband statt, während das untere Seitenband unbeeinflusst bleibt. Auf Grund dieser Differenz entsteht beim Durchstimmen des Lasers ein Meßsignal, das von der Stärke der Absorption und Dispersion abhängig ist (Abb. 1.11b). Weiterhin ist leicht einzusehen, daß die Form des FM-Spektrums entscheidend vom Verhältnis der Modulationsfrequenz, ω_m , zur Linienbreite, HWHM, abhängt. Für $\omega_m \gg \text{HWHM}$ erhält man einen sehr flachen "Nulldurchgang" und man kann die Absorptionslinie mit jedem Seitenband direkt auflösen. Im anderen Fall, $\omega_m \leq \text{HWHM}$, ergibt sich ein steiler Nulldurchgang und die Signale ähneln denen der Derivativspektroskopie.

Das bisher beschriebene Verfahren wird im folgenden als Einfrequenz-Verfahren ("Single-Tone-FM") oder kurz FM bezeichnet. Zur Ergänzung sei hier noch die Zweiton-Technik ("Two-Tone-FM") genannt, die jedoch im wesentlichen der Einton-Technik entspricht /85-87/. Dabei wird ein Laser mit zwei Frequenzen ω_1 und ω_2 gleichzeitig moduliert und die Detektion findet bei der Differenzfrequenz $\omega_1 - \omega_2$ statt. Dies hat den Vorteil, daß bei Modulation mit hohen Frequenzen (ω_1, ω_2) bis in den GHz-Bereich, eine Detektion mit kostengünstigeren IR-Detektoren geringer Bandbreite möglich ist, indem man die Differenzfrequenz der Detektorbandbreite anpaßt. Eine mögliche Anwendung besteht in der Detektion von druckverbreiterten Absorptionslinien.

Trotz der prinzipiellen Ähnlichkeit der "derivativen" und der "FM"-Technik sollen hier die wesentlichen Unterschiede beider Verfahren herausgestellt werden. Im Gegensatz zur konventionellen, "derivativen" Spektroskopie, erhält man bei der FM Technik ein Signal bei hohen Frequenzen im MHz- oder GHz-Bereich. Eine Analyse des Laserrauschens bei einem Farbstoff-Laser durch Hall et. al /88/ zeigt, daß das Rauschen bei diesen Frequenzen um einige Größenordnungen unter dem, durch $1/f$ -Rauschen dominierten Rauschpegel bei Modulationsfrequenzen im kHz-Bereich liegt (Abb. 1.12). Die Verwendung hoher Modulationsfrequenzen verspricht, aufgrund des besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, eine höhere Sensitivität des Verfahrens im Vergleich zur konventionellen Derivativspektroskopie.

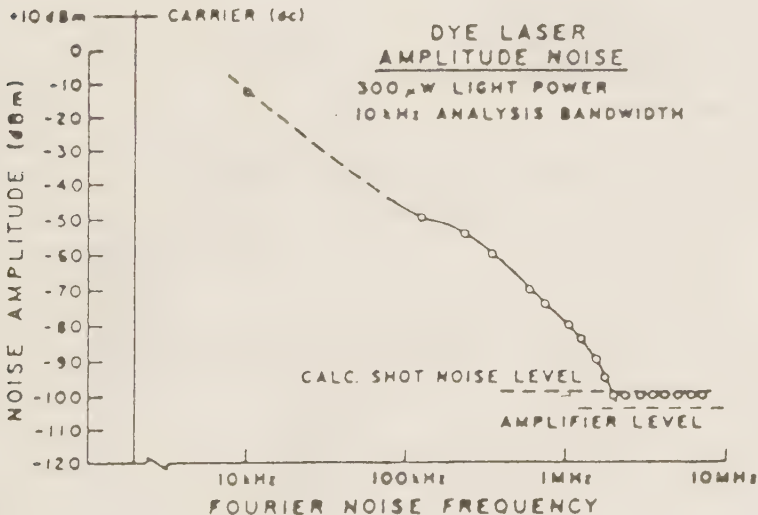


Abb. 1.12 : Amplitudenrauschen eines Farbstoff-Ring-Lasers nach J.L. Hall et al. /88/.

Neben dem Unterschied im Rauschpegel können beide Verfahren mit Hilfe einer "Modulations-Karte" verglichen werden. Ausgehend von einer Phasenmodulation $\phi(t) = \omega_c \cdot t + \beta \cdot \sin(\omega_m \cdot t)$, erhält man für die FM $\omega(t) = \omega_c + \omega_m \beta \cdot \sin(\omega_m \cdot t)$, mit FM-Index β und Modulationshub $\Delta\omega = \omega_m \beta$. Weiterhin definiert man ΔR als Verhältnis von Modulationsfrequenz, ω_m , zur Halbwertsbreite, HWHM, der Absorptionslinie. Trägt man β über ΔR auf, so erhält man eine Darstellung in der die derivative Spektroskopie (aus historischen Gründen oft auch als Wellenlängenmodulation WM bezeichnet) deutlich von der FM getrennt ist (Abb. 1.13).

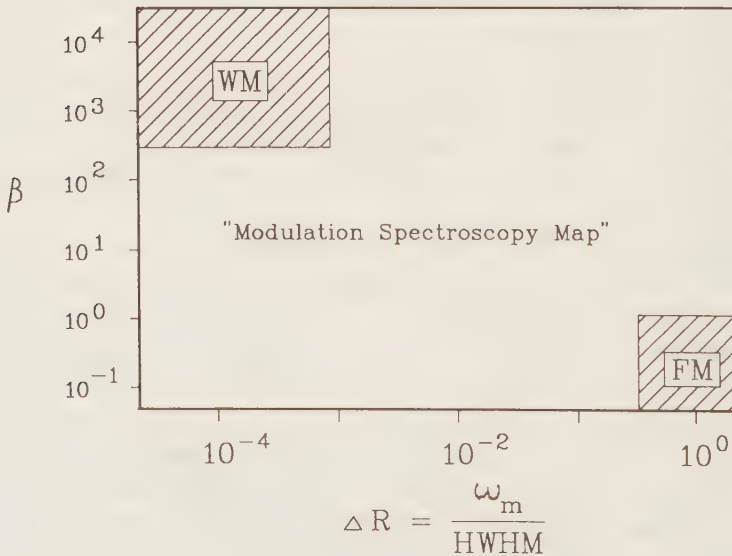


Abb. 1.13 : Darstellung der Bereiche von Derivativ-Spektroskopie (WM) und Hochfrequenz-Modulations-Spektroskopie (FM).

Durch die hohe Modulationsfrequenz (z.B. 60 MHz) bei der FM im Bereich der typischen IR-Linienbreiten kleinerer Moleküle bei reduziertem Druck erhält man für ΔR einen Wert in der Größenordnung von 1. Für typische Modulationsfrequenzen bei der Derivativ-Spektroskopie (z.B. 6 kHz) ergibt sich ein Wert für ΔR um 10^{-4} . Der Modulationsindex bei der FM-Methode liegt bei Werten zwischen 0.1 und 2, während bei der Derivativmethode für einen gleichen Frequenzhub $\Delta\omega$, Modulationsindizes um 10^3 - 10^4 benötigt werden.

Während bei der FM-Technik jeweils nur ein Seitenband die zu untersuchende Absorptionslinie abtastet und somit in der Lage ist, ein getreues Abbild der Linie zu erzeugen, nutzt die "derivative" Methode die geringe Separation der Seitenbänder (kHz) für eine differentielle Messung innerhalb der Linie.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen beiden Techniken liegt im physikalischen Mechanismus der Modulation. Während die Derivativspektroskopie im wesentlichen thermische Effekte (Bandabstand) ausnutzt, wird bei der Hochfrequenz-Modulation der Laser durch Variation der Ladungsträgerdichte, und damit durch Variation des Brechungsindex im Laserkristall, moduliert /89/.

1.3.2 Formale Beschreibung der FM-Signale

Nach dieser qualitativen Beschreibung der FM Methode sollen die FM-Signale formal beschrieben werden. Dazu geht man von der elektrischen Feldstärke, E , des modulierten Lasers aus :

$$E(t) = E_0 \cdot (1 + M \cdot \sin(\omega_{rf} t + \psi)) \cdot \exp\{i(\omega_c t + \beta \cdot \sin \omega_{rf} t)\} \quad , \quad (1.15)$$

wobei durch den Exponenten eine Modulation des Trägers, ω_c , mit der Frequenz ω_{rf} bei einem FM-Modulationsindex β beschrieben wird. Der Vorfaktor berücksichtigt den Einfluß einer zusätzlichen Amplituden-Modulation mit dem AM-Index M und einer AM-FM-Phasenverschiebung von ψ . Gleichung 1.15 kann zur Vereinfachung umgeschrieben werden zu (vgl. 1.14)

$$E(t) = E_0(t) \cdot \sum_{n=-\infty}^{+\infty} r_n \cdot \exp(in\omega_{rf} t) \quad , \quad (1.16)$$

wobei $E_0(t) = E_0 \cdot \exp(i\omega_c t)$

und
$$r_n = r_n(\beta, M, \psi) = \sum_{k=-1}^{+1} a_k J_{n-k}(\beta) \quad ,$$

$$a_0 = 1 \quad ; \quad a_{\pm 1} = \pm M/2i \exp(\pm i\psi) \quad .$$

Berücksichtigt man die Seitenband-Absorptionen δ_n und Phasenverschiebungen ϕ_n bei Vielfachen der Modulationsfrequenz $n \cdot \omega_{rf}$ mit $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, so ergibt sich aus Gleichung 1.16

$$E(t) = E_0(t) \cdot \sum_{n=-\infty}^{+\infty} r_n(\beta, M, \psi) \cdot \exp(in\omega_{rf} t) \cdot \exp\{-\delta_n - i\phi_n\} \quad , \quad (1.17)$$

wobei gilt $\omega_n = \omega_c + n \cdot \omega_{rf}$. Dabei wurde die Nomenklatur von Bjorklund für δ_n , ϕ_n benutzt und eine Lorentz-Linienform angenommen /71/:

$$\begin{aligned} \delta_n &= \delta(\omega_n) = \delta_{\text{peak}} \frac{1}{\{1+R(\omega_n)^2\}} \\ \phi_n &= \phi(\omega_n) = \delta_{\text{peak}} \frac{R(\omega_n)}{\{1+R(\omega_n)^2\}} \\ R(\omega_n) &= (\Omega - \omega_n)/\Gamma_{1/2} \quad ; \quad \delta_{\text{peak}} = \alpha \cdot L/2 \end{aligned} \quad (1.18)$$

wobei R der Abstand des Seitenbandes von der Mittenfrequenz Ω der Absorptionslinie mit der Halbwertsbreite (HWHM), $\Gamma_{1/2}$, ist. Der Ausdruck $\alpha \cdot L$ entspricht der optischen Dichte des untersuchten Gases mit einem Absorptionskoeffizienten, $\alpha(\Omega)$, und einer Absorptionsweglänge L . Bei einem Photodetektor mit quadratischer Kennlinie ergibt sich aus dem elektrischen Feld, $E(t)$, ein Detektorstrom, $i_{\text{rf}}(t) \approx E^2(t)$, gemäß

$$i_{\text{rf}}(t) = i_0 \sum_{n,n'=-\infty}^{+\infty} r_n \cdot r_{n'}^* \cdot \exp\{i(n-n')\omega_{\text{rf}}t - \delta_n - \delta_{n'} - i\phi_n + i\phi_{n'}\} \quad (1.19)$$

Durch schmalbandige Detektion bei der Modulationsfrequenz ω_{rf} werden die erlaubten Werte für n auf $n' = n \pm 1$ bei der Demodulation mit einem Mischer eingeschränkt. Es ergibt sich

$$i_{\text{rf}}(t) = i_0 Z \exp(i\omega_{\text{rf}}t) + i_0 Z^* \exp(-i\omega_{\text{rf}}t) \quad (1.20)$$

$$\text{mit} \quad Z = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} r_n \cdot r_{n+1}^* \cdot \exp\{-\delta_n - \delta_{n+1} - i\phi_n + i\phi_{n+1}\} \quad .$$

Führt man die Bezeichnung $A = 2 \operatorname{Re}(Z)$ und $D = -2 \operatorname{Im}(Z)$ ein, so ergibt sich für die interessierende Frequenzkomponente ω_{rf} am Mischereingang ein RF-Signal von

$$i_{\text{rf}}(t) = i_0 A(\beta, M, \psi) \cos(\omega_{\text{rf}}t) + i_0 D(\beta, M, \psi) \sin(\omega_{\text{rf}}t) \quad (1.21)$$

Diese Gleichung gilt für einen beliebigen Frequenz-Modulationsindex β , Amplituden-Modulationsindex M und eine AM-FM-Phasenverschiebung ψ . Die vollständige Darstellung für die "in phase"- und "quadratur"-Komponenten des Signals bei beliebiger AM-FM-Phasenlage ist unhandlich; es ist jedoch

sinnvoll, sich auf eine Analyse für den Fall einer AM-FM-Phasenverschiebung von $\psi = \pi/2$ zu beschränken. Der Grund dafür wird später ersichtlich. Für die Koeffizienten A und D ergibt sich in dieser Näherung

$$A(\beta, M, \pi/2) = 2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (J_{n+1} J_n + K_n) \exp\{-\delta_{n+1} - \delta_n\} \cdot \cos(\phi_{n+1} - \phi_n) \quad (1.22)$$

$$D(\beta, M, \pi/2) = 2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (J_{n+1} J_n + K_n) \exp\{-\delta_{n+1} - \delta_n\} \cdot \sin(\phi_{n+1} - \phi_n)$$

$$K_n = M/2 \{J_n J_n + J_{n+1} J_{n+1} + J_n J_{n+2} + J_{n-1} J_{n+1}\} + \\ + (M/2)^2 \{J_{n-1} J_n + J_{n+1} J_{n+2} + J_{n-1} J_{n+2} + J_{n+1} J_n\}$$

Wird der FM Laserstrahl nicht durch eine molekulare Absorption beeinflusst, so gilt $\phi_{n+1} - \phi_n \approx 0$ und $-\delta_{n+1} - \delta_n \approx -2\delta'$, wobei δ' die breitbandige Untergrundabsorption ist. Unter Berücksichtigung der Symmetrie-Eigenschaften, $J_{-n}(\beta) = (-1)^n \cdot J_n(\beta)$, der Bessel-funktionen, ergibt sich $D \approx 0$ und $A \approx \sum K_n$. Der Term K_n beschreibt die Rest-Amplituden-Modulation (RAM), die meist im Zusammenhang mit der reinen FM auftritt, wenn Diodenlaser über den Injektionsstrom moduliert werden. Das Verhältnis der FM- und AM-Indizes, β/M , hängt wesentlich von der Struktur des Diodenlasers ab /90/. Im Signal äußert sich diese RAM durch einen Gleichspannungsanteil im FM-Signal. Bei der phasenempfindlichen Detektion der $D(\beta, M, \pi/2)$ -Komponente erhält man ein offset-freies Signal, während die Komponente $A(\beta, M, \pi/2)$ einen Offset proportional zum AM-Index M hat. Das Signal am Eingang für den lokalen Oszillator, LO, des Mischers ist proportional zu $\sin(\omega_{rf} t + \theta)$. Durch geeignete Einstellung des Phasenwinkels der Detektion, θ , ist es möglich, entweder die "quadratur"- oder die "in phase"-

Komponente des Signals zu erhalten. Für das Ausgangssignal am Mischer gilt :

$$i_{IF}(t) \approx A(\beta, M, \psi) \cos \theta + D(\beta, M, \psi) \sin \theta \quad (1.23)$$

Durch geeignete Phasenwinkeleinstellung ($\theta = \pi/2$), besonders bei empfindlichen Messungen und hoher Verstärkung, kann das Übersteuern der Verstärker durch den DC Offset verhindert werden (RAM-Unterdrückung).

Zum Verständnis der abgeleiteten Beziehungen ist der Grenzfall kleiner Absorptionen und Phasenverschiebungen bei gleichzeitig kleinem Modulationsindex $\beta < 1$, $M \ll \beta$ interessant :

$$\begin{aligned} \exp\{-\delta_{n+1} - \delta_n\} &\approx 1 - \delta_{n+1} - \delta_n & (1.24) \\ \sin(\phi_{n+1} - \phi_n) &\approx (\phi_{n+1} - \phi_n) \\ \cos(\phi_{n+1} - \phi_n) &\approx 1 \\ \delta_n &\ll 1 ; \phi_n &\ll 1 \end{aligned}$$

Dann gilt $J_0(\beta) = 1$ und $J_{\pm 1}(\beta) = \beta/2$, während die höheren Ordnungen der Besselfunktionen vernachlässigt werden können. Die Summen (1.22) fallen zusammen auf die Glieder mit $n = -1$ und $n = 0$. Gleichung 1.21 ergibt sich dann zu

$$\begin{aligned} i(t) &= i_0 \{ \beta \Delta \delta \cos \omega_{rf} t + \beta \Delta \phi \sin \omega_{rf} t \} \quad , & (1.25) \\ \Delta \delta &= \delta_{-1} - \delta_1 \quad , \\ \Delta \phi &= \phi_1 + \phi_{-1} - 2 \phi_0 \quad , \end{aligned}$$

wobei δ_n und ϕ_n durch 1.18 gegeben sind. $\Delta \delta$ ist die Differenz der Absorption von oberem und unterem Seitenband und $\Delta \phi$ ist die Differenz zwischen der doppelten Phasenverschiebung der Trägerfrequenz und der Summe der Verschiebung der Phase der Seitenbanden. Die hier abgeleiteten Gleichungen ergeben im Grenzfall kleiner Parameter (1.24) die ursprünglich von Bjorklund für $\beta \ll 1$ angegebenen Beziehungen /71/.

Mit dem im letzten Abschnitt abgeleiteten Beziehungen (1.22) lassen sich eine Reihe interessanter Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Parameter auf die Form der FM-Signale durchführen. Für den praktischen Einsatz ist die Abhängigkeit der Signalamplitude vom FM-Index, β , wichtig, um ein optimales Signal zu erhalten. Durch Implementation der Beziehungen 1.22 in ein Computerprogramm wurde für die beiden Signalkomponenten $A(\beta)$ und $D(\beta)$ die Abhängigkeit vom Modulationsindex, β , untersucht. Das Ergebnis ist in Abb 1.14 dargestellt. Es zeigt sich, daß für die untergrundfreie D-Signalkomponente bei $\beta \approx 1.1$ ein maximales Signal entsteht.

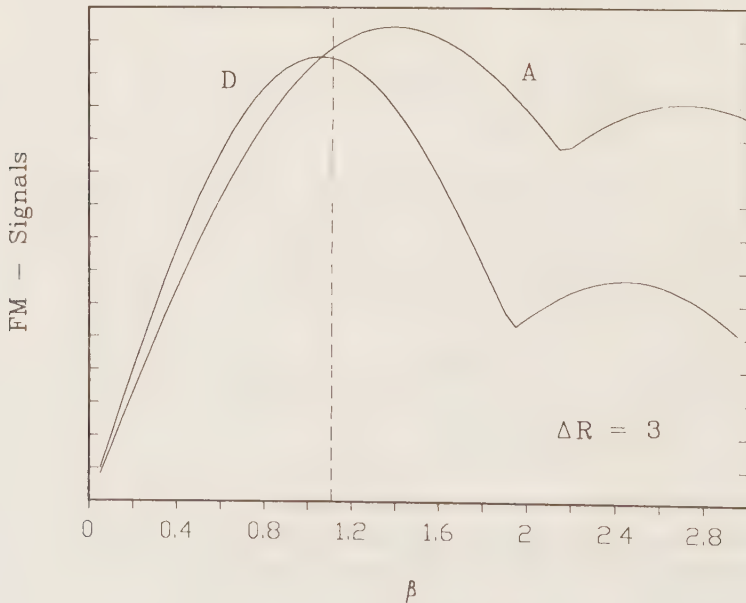


Abb. 1.14 : Berechnete Signalstärken $A(\beta)$ und $D(\beta)$ als Funktion des FM-Index β für $\Delta R = 3$.

Ein weiteres, für die Praxis wichtiges Ergebnis zeigt Abb. 1.15. Hier sind die berechneten Signal - Amplituden, A und D, als Funktion des Verhältnisses, ΔR , von Modulationsfrequenz, ω_{rf} , zur Linienbreite, HWHM, aufgetragen. Es zeigt sich, daß ab einem ΔR von etwa 1.6 keine nennenswerte Steigerung der Signalstärke zu erwarten ist. Bei typischen Linienbreiten von kleinen Molekülen im IR-Bereich von ca. 50 MHz ist daher eine Modulationsfrequenz von ca. 100 MHz ausreichend um optimale Signale zu erhalten.

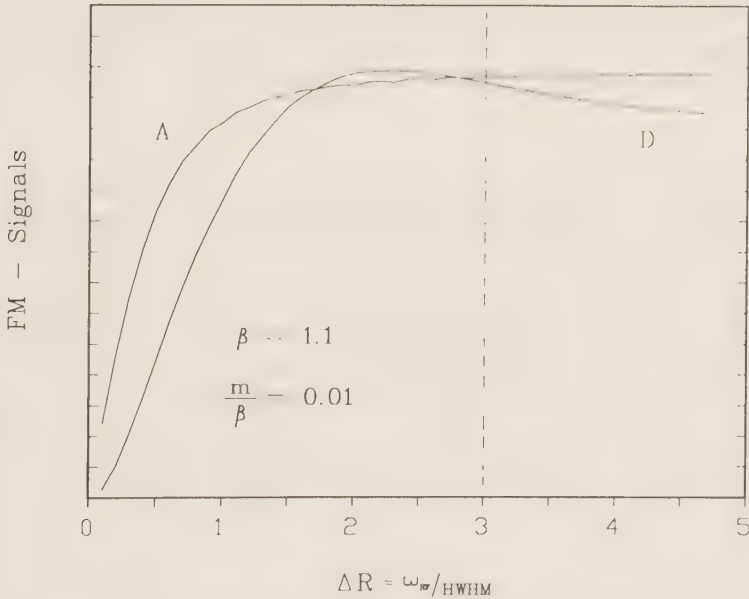
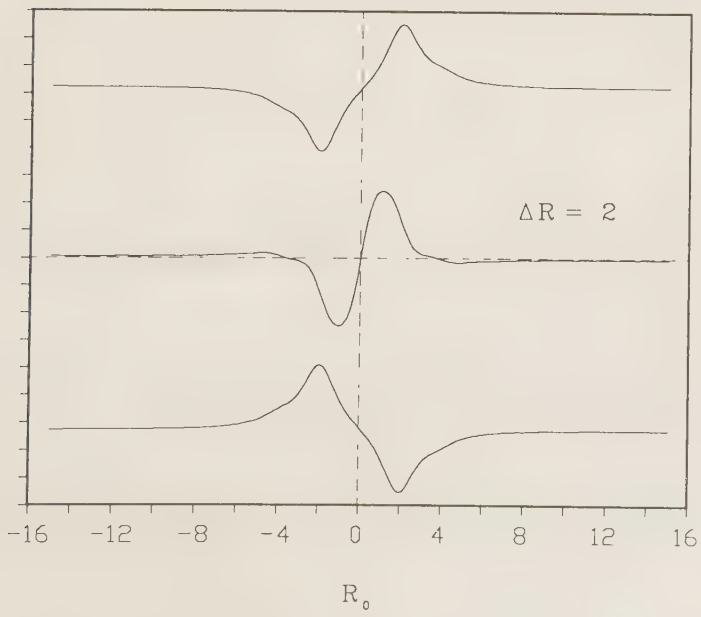
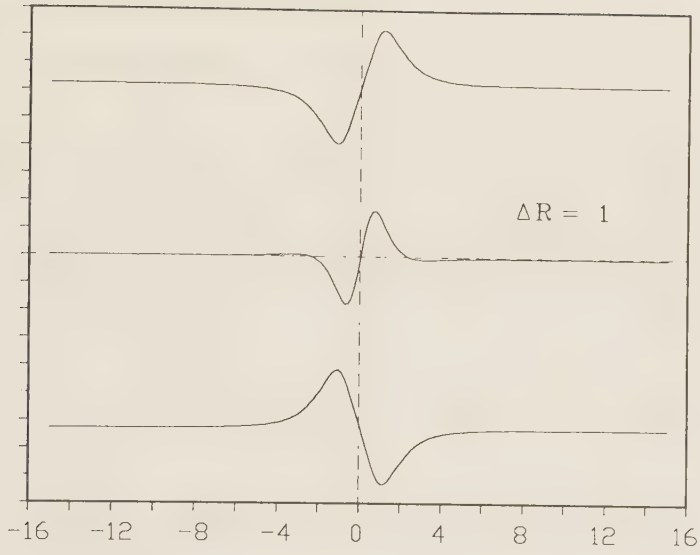


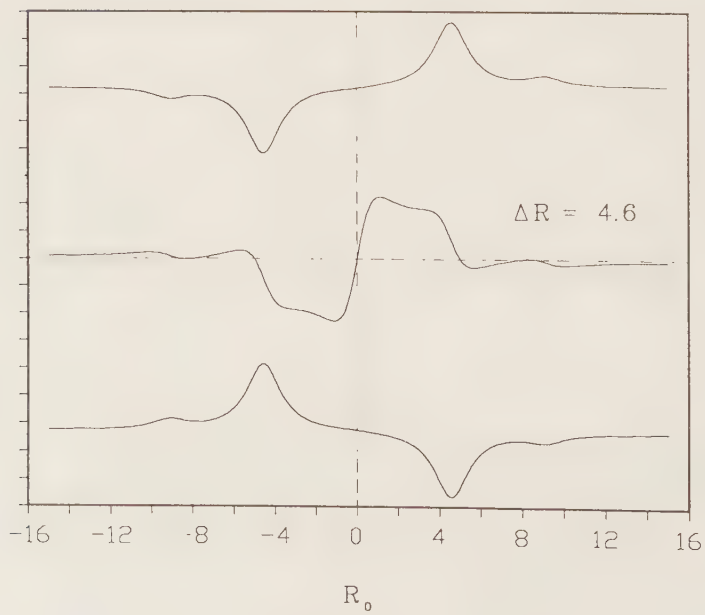
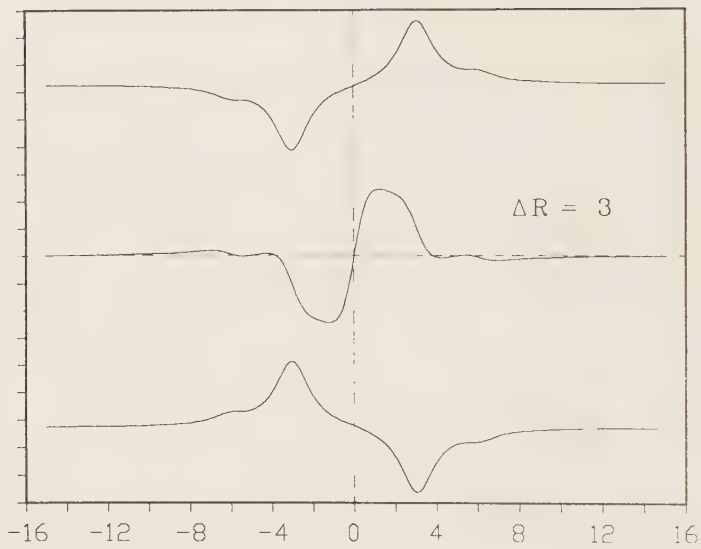
Abb. 1.15 : Signalamplituden A und D als Funktion von ΔR für $\beta = 1,1$.

In Abb. 1.16a-d sind, für verschiedene Werte von ΔR , berechnete FM-Signale dargestellt. Die Berechnung wurde mit einer Lorentz-Linienform durchgeführt und die Signale sind über $R_0 = R(\omega_c)$ (1.18), der relativen Position der Trägerfrequenz, ω_c , bezüglich der Resonanz, Ω , aufgetragen. Die Spektren wurden unter der Annahme einer AM-FM-Phasenverschiebung von $\psi = \pi/2$ durchgeführt. Die untergrundfreie D-Signalkomponente ist jeweils in der Mitte der Abb. 1.16a-d zu sehen. Durch Variation der Detektionsphase um $\pm 90^\circ$ erhält man die reinen A-Signal-Komponenten mit einem DC-Offset proportional zum AM-Index M. Für die Rechnungen wurde ein AM/FM-Verhältniss, M/β , von 0,01 angenommen. Während für $\Delta R = 1$ die D-Komponente wesentlich schwächer als das A-Signal ist, findet man auch hier, daß für höhere Werte von ΔR (also für höhere Modulationsfrequenzen) beide Amplituden vergleichbar sind.

Um optimale Bedingungen für die Messungen zu erhalten, ist es den theoretischen Überlegungen nach am besten, bei einer Modulationsfrequenz, ω_{rf} , von über 100 MHz und bei einem FM-Index, β , von ca. 1,1 zu arbeiten. Weiterhin stellt sich das D-Signal als die geeignetere Komponente heraus, da sie zum einen nicht von der Amplituden-Modulation beeinflusst ist und andererseits einen scharfen "Nulldurchgang" aufweist. Letzteres ist vorteilhaft für die Identifizierung der Linienmitte bei der Laserstabilisierung ("line-locking").

Abb. 1.16 : Berechnete FM-Spektren für Werte von (a) $\Delta R = 1$, (b) $\Delta R = 2$, (c) $\Delta R = 3$, (d) $\Delta R = 4.6$, bei einem FM-Index β von 1.1.





1.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine Übersicht über Diodenlaser gegeben, wobei die Eigenschaften von Bleisalz-Diodenlasern besonders berücksichtigt wurden. Es wurde am Beispiel der "derivativ" und "fast-scan" Technik der Stand der Technik erläutert und zuletzt eine Einführung in die FM-Spektroskopie gegeben. Dabei wurden die grundlegenden Prinzipien aufgezeigt und ein allgemeiner Formalismus entwickelt, der eine detaillierte Berechnung von Signalformen und Amplituden ermöglicht, wie sie für spätere Empfindlichkeitsberechnungen notwendig sind.

Ein wesentlicher Vorteil der FM-Spektroskopie liegt in der Detektion von Signalen bei hohen Frequenzen, wo ein deutlich niedrigerer Rauschpegel zu erwarten ist. In Kapitel 2 werden Rauschbeiträge zum SNR in einem Absorptionsspektrometer diskutiert. Das Rauschen eines Bleisalz Diodenlasers ist im Rahmen dieser Arbeit breitbandig vermessen worden. Diese Messung wird qualitativ und quantitativ analysiert werden und die Ergebnisse werden hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Empfindlichkeit eines Spektrometers diskutiert.

Das anschließende 3. Kapitel beschreibt die praktische Ausführung und die Funktionsweise des Systems und der einzelnen Komponenten.

Im 4. Kapitel wird dann als zentraler Punkt der Nachweis der "Quantenlimitierung" bei breitbandigen FM-Messungen durchgeführt, und durch Rechnungen verifiziert. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den Erwartungen aufgrund der Rauschanalyse überein.

Zweites Kapitel

Rauschen bei Dioden-Laser Spektrometern

Die Nachweisgrenze eines Absorptionsspektrometers wird meistens als die nachweisbare optische Dichte bei einem festgelegten Signal-zu-Rausch-Verhältnis, SNR, angegeben. Um ein Instrument empfindlicher zu machen, muß das Signal bei gleichbleibendem Rauschen vergrößert und/oder das Rauschen bei gleichbleibendem Signal verkleinert werden. Deshalb werden in der ersten Hälfte dieses Kapitels zunächst die unterschiedlichen Rauschquellen qualitativ und quantitativ beschrieben. Es wird gezeigt, daß, bei geeigneter Geräteauslegung, das Rauschen im Absorptionsspektrometer durch das Rauschen der Laserquelle bestimmt ist.

Das Rauschen eines Lasers ist frequenzabhängig. So zeigt z.B. die Abb. 1.12 die Rauschcharakteristik eines Farbstoff-Ring-Lasers im sichtbaren Bereich des optischen Spektrums, die von Hall et al. /88/ vermessen worden ist. Der Rauschpegel nimmt mit zunehmender Frequenz ab, bis ein frequenzunabhängiges Plateau erreicht wird. Dieses Plateau, das bei diesem Laser bei etwa 2 MHz erreicht wird, entspricht dem vom Laser verursachten Schrotrauschen und liegt um etwa 80 dB unter dem bei 10 kHz gemessenen Rauschen. Unter geeigneten experimentellen Bedingungen bedeutet dies eine Verbesserung des SNR von etwa 10^4 . Die durch das Schrotrauschen bedingte Nachweisgrenze eines Spektrometers wird häufig als "quantenbegrenzt" bezeichnet /75/. Wong und Hall /91/ demonstrierten "quantenbegrenzte" Messungen mit einem HeNe Laser, der mit einem externen elektro-optischen Modulator betrieben wurde. Ebenso konnten bereits mit Nah-Infrarot GaAlAs-Laserdioden, die über den Injektionsstrom mit HF bei 250 MHz moduliert wurden, fast quantenlimitierte Empfindlichkeiten erreicht werden /83/.

Für die meisten atmosphärischen Spurengase müssen Bleisalz Diodenlaser im mittleren IR-Bereich verwendet werden. Gehrtz et al. /92/ zeigten, daß diese Laser ebenfalls über den In-

jektionsstrom mit Hochfrequenz direkt modulierbar sind. Dabei war jedoch wenig bekannt über die Rauschcharakteristik dieser Laser in einem Spektrometer und die zu erwartende Empfindlichkeitssteigerung durch die Anwendung von FM-Techniken ungewiß. Die Arbeit von Eng et al. /93/ beschränkte sich auf einen Frequenzbereich von 0-200 kHz und war daher nicht ausreichend für die Bewertung der Erfolgsaussichten der FM-Technik beim Übergang zu Modulationsfrequenzen bei etwa 100 MHz.

Deshalb wird im zweiten Teil dieses Kapitels über breitbandige Rauschmessungen an Bleisalz-Diodenlasern bis zu 500 MHz berichtet und gezeigt, daß ein Frequenzbereich existiert, in dem das Rauschen durch fundamentales Schrot- oder Quantenrauschen gegeben ist. Weiterhin wird gezeigt, daß sich durch Anwendung der Hochfrequenzmodulation eine Empfindlichkeitssteigerung um bis zu 2 Größenordnungen erzielen läßt.

2.1. Rauschen in einem Absorptionsspektrometer

Bevor auf die eigentliche breitbandige Rauschmessung und ihre Interpretation eingegangen wird, sollen zunächst die für das Verständnis notwendigen Grundlagen kurz ausgeführt werden.

2.1.1. Rauschen - phänomenologisch

Rauschen kann im weitesten Sinne als ungewollte Störung definiert werden, die ein gewünschtes Signal überdeckt oder überlagert. Meist werden Störungen durch elektrostatische oder elektromagnetische Kopplung in das zu untersuchende System eingekoppelt, wie das z.B. bei 50-Hz-Netzleitungen, bei Radiostationen oder Streulicht in Detektionssystemen der Fall ist. Auch Übersprechen zwischen benachbarten Schaltkreisen, Brummen von DC-Stromversorgungen oder vibrationsinduzierte

Mikrophonieeffekte stellen Störquellen dar. Wenn man einmal von Störungen wie Blitzen absieht, sind die meisten Effekte "hausgemacht" und können durch geeignetes Design, Filtern und durch gute Abschirmung und Erdung minimiert werden. Sind bei einem System, wie z.B. bei einem Spektrometer, die Meßsignale zu "verrauscht", so ist zunächst zu klären, ob es sich um Störungen, oder um fundamentales Rauschen handelt. Als erstes sind geeignete Abschirmmaßnahmen zu treffen. Als Faustregel zeigt sich, daß bei Frequenzen über 1 kHz und Impedanzen von mehr als 1 kOhm leitende Abschirmungen aus Aluminium und Kupfer ("conductive shielding") weiterhelfen. Bei kleinen Frequenzen und Impedanzen bewähren sich magnetische Abschirmung (z.B. Mu-Metall) und verdrehte Leitungen. Es besteht auch die Möglichkeit, empfindliche Vorverstärker über Batterien zu betreiben. Durch Ortswechsel zur Messung, oder Durchführung der Messungen in ruhigeren Abendstunden, läßt sich weiterhin zwischen "hausgemachten" Störungen und fundamentelem Rauschen unterscheiden. Während zur Beseitigung von Störungen vor allem viel Erfahrung gehört, können jedoch bei fundamentelem Rauschen physikalische Mechanismen und Beziehungen angegeben werden.

In dieser Arbeit sollen unter Rauschen all die Effekte verstanden werden, bei denen es sich um zufällige Störungen durch spontane Fluktuationen handelt, die durch die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Systeme und Materialien gegeben sind. Als Beispiel sei hier das thermische Rauschen genannt, das in allen elektrischen Leitern bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt auftritt. Dieses fundamentale Rauschen kann nicht eliminiert werden, wodurch oft die Auflösung eines Sensors oder Detektors limitiert ist. Auch der dynamische Bereich eines Systems ist prinzipiell durch Rauschen begrenzt.

Das fundamentale Rauschen besteht aus Frequenzkomponenten die sowohl in ihrer Phase als auch in ihrer Amplitude rein zufällig sind. Obwohl der langzeitige rms-Wert (root mean square) gemessen werden kann, ist jedoch keine exakte Aussage über die zu erwartende Amplitude zu einem festen Zeitpunkt möglich.

Bei zufälligem Rauschen kann von einer Normalverteilung der Rauschamplituden über der Zeit ausgegangen werden /94/. In Abb. 2.1 ist ein elektrisches Rauschsignal mit der zugehörigen Gauss-Verteilung der Amplituden aufgetragen. Die Fläche unter der Gausskurve stellt die auf 1 normierte Wahrscheinlichkeit dar, daß ein Ereignis auftritt. Das gemessene Signal ist um den 0V-Pegel zentriert. Dem entspricht je eine 50%-Wahrscheinlichkeit, $w(x)$, daß ein Impuls positiv oder negativ ist.

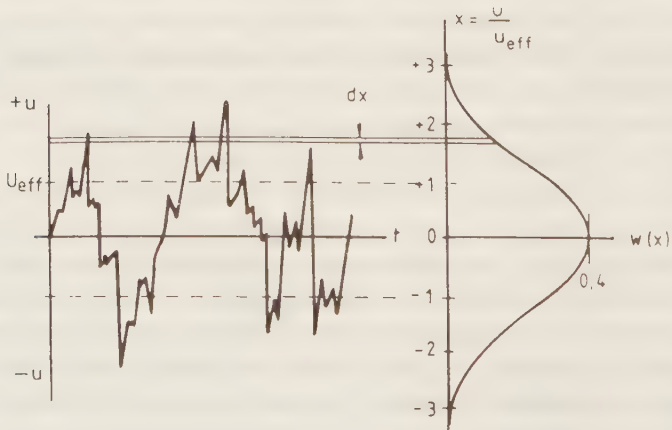


Abb. 2.1 : Rauschsignal mit Verteilungsfunktion /95/.

Für die Varianz des Rauschens σ_{var}^2 , ergibt sich

$$\sigma_{\text{var}}^2 = 1/(n-1) \sum_{K=1}^n (V_K - \bar{V})^2 \quad (2.1)$$

und für die rms Rauschspannung V_{rms} gilt: $V_{\text{rms}} = \sigma_{\text{var}} = U_{\text{eff}}$.

Aus der Statistik ist bekannt, daß im Bereich von ± 3 Standardabweichungen (σ) 99.7% aller Ereignisse liegen. Für meßtechnische Zwecke und zur Abschätzung des Rauschens aus dem Spitze-Spitze-Wert der Spannungsfluktuationen, V_{pp} , kann man daher in guter Näherung angeben $V_{\text{rms}} \approx 1/6 V_{\text{pp}}$.

2.1.3. Thermisches Rauschen, Schrotrauschen und 1/f-Rauschen

Die zwei fundamentalen Rauschquellen sind das thermische Rauschen und das Schrotrauschen. Weniger fundamental, jedoch fast überall zu finden ist das 1/f-Rauschen. Diese einzelnen Rauschkomponenten sollen nun im folgenden diskutiert und quantifiziert werden.

Thermisches Rauschen wird verursacht durch zufällige, thermisch angeregte Vibrationen von Ladungsträgern in elektrischen Leitern. Diese Ladungsträgerbewegung ist vergleichbar mit der Brownschen Molekularbewegung von Teilchen, deren statistische Eigenschaften von Einstein 1906 /96/ abgeleitet wurden. Das thermische Rauschen wurde 1927 erstmals von J.B. Johnson /97/ von den Bell Telephone Laboratories beobachtet und von H. Nyquist /98/ im Jahre 1928 theoretisch analysiert. Aufgrund dieser Arbeiten wird das thermische Rauschen auch als Johnson oder Nyquist Rauschen bezeichnet.

Rauschfluktuationen können als ein Mechanismus aufgefaßt werden, durch den das thermische Gleichgewicht aufrechterhalten wird: einer zufälligen mikroskopischen Abweichung vom Gleichgewichtszustand folgt, im Mittel, eine Relaxation zurück zum Gleichgewichtszustand. Eine große Anzahl solcher mikroskopischer Ereignisse macht sich an den Enden eines Widerstandes als schnelle Strom und Spannungsfluktuationen bemerkbar. Ein "Rauschstrom" kann daher als zufällige Impulsfolge gesehen werden, wobei jedem "Impuls" ein Ereignis im Leiter entspricht.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Spannung ist Gaussförmig mit einer mittleren quadratischen Spannung von $\sqrt{98/}$

$$\overline{u_n^2} = 4 k T \int_{f_1}^{f_2} R(f) p(f) df, \quad (2.2)$$

mit

$$p(f) = \frac{h \cdot f}{k \cdot T} [\exp(hf/kT) - 1]^{-1}$$

wobei k die Boltzmann Konstante ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K), h das Planck'sche Wirkungsquantum ($6.62 \cdot 10^{-34}$ Js), T die absolute Temperatur, $R(f)$ der ohmsche Widerstand in Abhängigkeit von der Frequenz f , und f_1 und f_2 die untere und obere Grenze des Frequenzintervalles sind. Bei Frequenzen unterhalb 100 GHz und einer Temperatur von 290 K gilt $1 > p(f) > 0.992$, so daß hier $p(f) = 1$ gesetzt werden kann, wobei der Fehler kleiner 1% ist. Da ein Frequenzbereich von bis zu 100 GHz die meisten Anwendungen in elektrischen Schaltungen abdeckt, ergibt sich in dieser Näherung für die Rauschspannung, e_n , und den Rauschstrom, i_n :

$$\overline{u_n^2} = 4 k T R \Delta f \quad (2.3)$$

$$\overline{i_n^2} = 4 k T \Delta f / R$$

Die obigen Beziehungen werden oft als Nyquist's Theorem /98/ bezeichnet und sollten nicht verwechselt werden mit Nyquist's "Abtast"-Theorem aus der "Sampling Theorie" /99/.

Bei optimaler Impedanzanpassung, d.h. $R_{\text{load}} = R_{\text{int}}$, ergibt sich die maximal verfügbare Leistung aus der Rauschquelle zu

$$\begin{aligned} P_{\text{max}} &= \overline{u_n^2} / 4R \\ &= k T (f_2 - f_1) = k T \Delta f \end{aligned} \quad (2.4)$$

Bei der maximal verfügbaren Leistung $kT\Delta f$ gibt die Boltzmann Konstante die mittlere Energie pro Teilchen an, die pro Kelvin auf elektrischem Wege ausgekoppelt werden kann. Je mehr Energie in Form höherer Temperaturen und Vibrationen vorhanden ist, umso mehr kann pro Zeiteinheit ausgekoppelt werden. Auch die lineare Bandbreitenabhängigkeit ist leicht einsichtig, da die Rauschleistung unterhalb von 100 GHz frequenzunabhängig, und daher in jedem 1-Hz-Intervall konstant ist. Die spektrale Dichte ergibt sich zu $k \cdot T$ in W/Hz. Bei einer Temperatur von $T_0 = 290$ K ergibt sich $kT_0 = 4 \cdot 10^{-21}$ W/Hz = -174 dBm/Hz.

Schrotrauschen ist, im Vergleich zum thermischen Rauschen, eine "Nicht-Gleichgewichts"-Form von Rauschen. Es wurde erstmals im Jahre 1918 von Schottky /100/ diskutiert, der die Analogie von Schrotkugeln benutzte, die in einen Behälter treffen. Schrotrauschen tritt auf, wenn Ladungsträger eine Potentialbarriere überwinden, wie dies z.B. in Vakuumröhren, bei pn-Übergängen in Transistoren und Dioden oder bei Detektoren der Fall ist. Der Stromfluß in solchen Bauteilen und

Komponenten ist, mikroskopisch gesehen, nicht gleichmäßig und kontinuierlich, sondern es handelt sich hier um eine Summe von Strompulsen, die durch den Fluß von Ladungsquanten erzeugt werden. Auch der Abstand zweier Ladungsträger ist zufällig. Die Ankunft eines Ladungsträgers an einer Grenzfläche (z.B. pn-Übergang) ist nicht korreliert mit der Ankunft eines vorhergehenden oder eines folgenden Ladungsträgers. Wenn ein Gleichstrom, i_{dc} , fließt, so handelt es sich bei i_{dc} um einen zeitlichen Mittelwert. Eine statistische Analyse des Quantenrauschens, i_{SN} , wurde von van der Ziel /101/ durchgeführt. Für den rms-Strom ergibt sich

$$i_{SN}^2 = 2 e i_{dc} \Delta f \quad (2.5)$$

wobei e die Elementarladung und Δf die Bandbreite ist.

Obwohl die physikalischen Ursachen für thermisches und Quantenrauschen verschieden sind, ergeben sich doch für beide Formen des Rauschens ähnliche Strukturen. Beide können als zufällige Folgen von ähnlich geformten Impulsen dargestellt werden. Ein Beispiel eines zeitlichen Verlaufs einer zufälligen Impulsfolge mit exponentiellem Zerfall eines jeden Pulses ist in Abb. 2.2 dargestellt. "Zufällig" heißt in diesem Zusammenhang, daß die Ursachen für die diskreten Pulse unabhängig voneinander sind und daß die zeitliche Verteilung der Impulse durch die Poisson-Verteilung gegeben ist. Eine zufällige Folge, $x(t)$, von Impulsen mit der Form, $f(t)$, kann dann geschrieben werden als Überlagerung von Einzelimpulsen

$$x(t) = \sum_k a_k f(t-t_k) \quad , \quad (2.6)$$

wobei a_k die Amplitude des k -ten Impulses der Folge darstellt und t_k den Zeitpunkt dieses Ereignisses. Die Verteilung der t_k ist durch die Poisson-Verteilung gegeben. Eine solche Folge

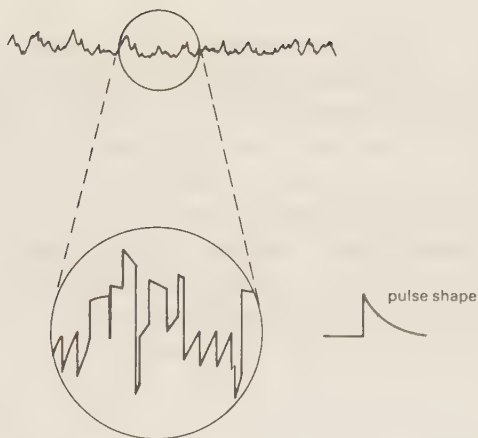


Abb. 2.2 : Darstellung einer zufälligen Impulsfolge /102/

hat interessante Eigenschaften. Der Mittelwert der spektralen Dichte, $S_x(\omega)$, kann geschrieben werden als

$$\overline{S_x(\omega)} = 2 \nu \overline{a^2} |F(j\omega)|^2 . \quad (2.7)$$

Diese Aussage ist bekannt als Carson's Theorem /103/. Dabei bedeuten ω die Kreisfrequenz, $F(j\omega)$ ist die Fouriertransformierte der Pulsform $f(t)$, ν ist die mittlere Anzahl der Ereignisse und a^2 die mittlere quadratische Impulsamplitude.

Im speziellen Fall sehr schmaler, infinitesimaler δ -Pulse wird die Fouriertransformierte $F(j\omega) = 1$ und für die spektrale Dichte eines solchen "Impulsprozesses" /104/ gilt

$$\overline{S_x(\omega)} = 2 \nu \overline{a^2} . \quad (2.8)$$

Dies ist ein wichtiges Ergebnis, weil es zeigt, daß das Spektrum eines Impulsprozesses frequenzunabhängig ist.

Derartige Spektren werden auch als "weiße" Spektren bezeichnet. Typische Vertreter sind die Spektren des thermischen Rauschens und des Schrotrauschens, die "weiß" sind, bis hin zu sehr hohen Frequenzen, wobei "sehr hoch" hier bedeutet, vergleichbar mit dem Kehrwert der Pulsbreite. Sowohl im Falle des thermischen Rauschens, als auch für das Schrotrauschen, kann die spektrale Dichte angegeben werden. Während im Falle des thermischen Rauschens die Ableitung sehr langwierig ist /102/, erhält man für das Schrotrauschen

$$S_i(\omega) = 2 e i . \quad (2.9)$$

Dieses Ergebnis folgt direkt aus Carson's Theorem (2.7) für Impulsprozesse, wobei für die mittlere Impulsrate $\nu = i/e$ gilt und die Impulsamplituden wegen der Quantisierung der Ladung alle gleich e (Elementarladung) sind und daher gilt $a^2 = e^2$.

Ein Rauschen, das bei einer Vielzahl von Untersuchungen und Messungen auftritt, ist das $1/f$ -Rauschen /101,105,106/, das oft auch als Stromrauschen, Flicker- oder Funkelrauschen, Kontaktrauschen oder als "excess noise" bezeichnet wird. Es handelt sich um das wohl am meisten untersuchte, jedoch am wenigsten verstandene Rauschen.

Wenn man eine konstante Spannung an einem Widerstand anlegt, kann man zusätzlich zum thermischen Rauschen eine Spannungsfuktuation beobachten. Auch wenn ein Strom durch einen Widerstand fließt, beobachtet man diese zusätzliche Fluktuation zum thermischen Rauschen. Dieses Zusatzrauschen ("excess noise") zeigt eine spektrale Leistungsdichte mit einer Frequenzabhängigkeit gemäß $|f|^{-\alpha}$, wobei α bei Werten zwischen 0,8 und 1,5 liegt /102/. Daher wird es als $1/f$ -Rauschen bezeichnet. Diese Frequenzabhängigkeit konnte im Bereich von 10^{-6} bis 10^6 Hz in fast allen elektronischen Bau-

teilen und Materialien beobachtet werden. So zum Beispiel in Halbleitern, pn-Übergängen, Metallfilmen, in Elektrolyten und Röhren. Zum erstenmal wurde das $1/f$ -Rauschen von Johnson /107/ im Jahre 1925 beobachtet.

Verschiedene Prozesse tragen zum $1/f$ -Rauschen bei. Bei Detektoren werden z.B. schlechte ohmsche Kontakte ("contact noise") an Elektroden und Oberflächeneffekte als $1/f$ -Rauschursache angegeben /108/. Die Fertigung guter rauscharmer Elemente stellt immernoch eher eine Kunst, als eine Wissenschaft dar.

Es ist interessant zu bemerken, daß für den oben angedeuteten Formalismus der zufälligen Impulsfolgen eine Pulsformfunktion $f(t)$ angegeben werden konnte, die eine spektrale Rauschdichte proportional zu $1/f$ ergibt /109,110/. Jedoch ist kein physikalischer Mechanismus bekannt, der eine solche Impulsform erzeugt.

2.1.3. Eigenschaften von photovoltaischen IR-Detektoren

Nach diesen Ausführungen zu den fundamentalen Rauschbeiträgen soll nun speziell auf das Rauschen von IR-Detektoren mit der nachgeschalteten Elektronik eingegangen werden. Für die Anwendung der FM Technik im mittleren Infrarot ($6 - 12 \mu\text{m}$) werden vor allem photovoltaische Detektoren auf der Basis von HgCdTe eingesetzt, deren Funktionsweise und Eigenschaften kurz beschrieben werden.

Der Mechanismus dieser Detektoren basiert auf dem photovoltaischen Effekt /108,111,112/, der ein elektrisches Feld, E , über eine Potentialbarriere voraussetzt. Abb. 2.3 zeigt das Energie-Band-Diagramm einer pn-Diode. Ein einfallendes Photon

mit einer Energie, die größer als der Bandabstand, E_g , ist, kann ein Elektron-Loch-Paar erzeugen. Das angelegte äußere elektrische Feld verhindert eine Rekombination durch Absaugen der Ladungsträger und es ergibt sich ein Strom, der verstärkt werden kann.

Für den Betrieb eines photovoltaischen Detektors müssen die Photonen genug Energie haben, um Photoelektronen zu erzeugen, d.h.

$$h\nu = hc/\lambda \geq E_g, \quad (2.10)$$

wobei h die Planck'sche Konstante, ν und λ die Frequenz,

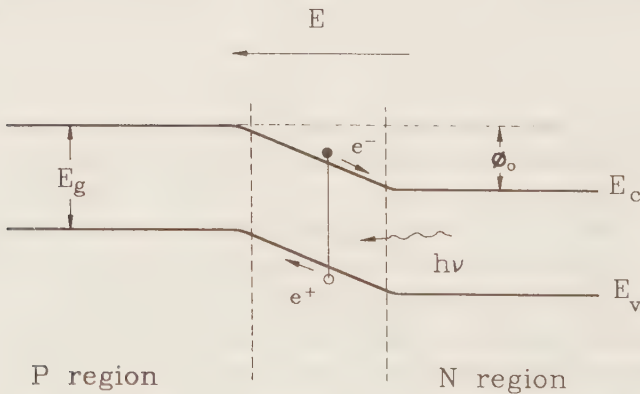


Abb. 2.3 : Bandschema eines photovoltaischen Detektors

bzw. die Wellenlänge der einfallenden Strahlung und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Daraus ergibt sich eine obere Grenze $\lambda_{\max}$ [μm] in Abhängigkeit von E_g [eV] für die ein photovoltaischer Betrieb möglich ist

$$\lambda_{\max} = 1,24 / E_g . \quad (2.11)$$

Zur Minimierung des Detektorrauschens muß die Anzahl der freien Ladungsträger, die durch thermische Anregungen über die Bandlücke erzeugt werden, so klein wie möglich gehalten werden. Dies läßt sich durch Kühlen des Detektors erreichen wobei für die Temperatur T die Bedingung $k T \ll E_g$ erfüllt sein muß. Für HgCdTe-Detektoren mit einem Bandabstand von etwa 0,1 eV ist diese Bedingung bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff mit $T = 77 \text{ K}$ gut erfüllt.

Die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren durch Photonen findet im pn-Übergang der Dicke w statt. Um die Umwandlung von Photonen in Elektron-Loch-Paare möglichst effektiv zu gestalten wählt man für Photodetektoren eine Konfiguration, wie sie in Abb. 2.4 dargestellt ist. Die Reflexionsschicht auf der Detektorunterseite sorgt dafür, daß die Photonen den Detektor zweimal durchqueren müssen, wenn sie nicht schon beim ersten Durchgang absorbiert wurden.

Für die Anwendung von HgCdTe-Detektoren für Hochfrequenzmodulation im Bereich von 100 MHz ist die Bandbreite dieser Detektoren ein sehr wesentlicher Faktor. Die -3dB-Eckfrequenz des Detektors ergibt sich aus dem Ersatzschaltbild (Abb.2.5) zu

$$f_c = 1 / 2\pi RC , \quad (2.12)$$

wobei R der Sperrschichtwiderstand des Detektors ist. Die Sperrschichtkapazität, C , ist gegeben durch

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 A/w \quad , \quad (2.13)$$

wobei A die Detektorfläche und w die Dicke des pn-Übergangs ist. Für die Dicke, w , gilt /21/

$$w = [2 \epsilon_r \epsilon_0 (-V_{\text{Bias}} + \phi) / e N_D]^{1/2} \quad , \quad (2.14)$$

wobei $V_{\text{Bias}} < 0$ die Bias-Spannung, $\phi \approx E_g$ die Höhe der Potentialbarriere und N_D die Anzahl der positiven Donatoren pro cm^3 ist. Die Bias-Spannung ist durch Leckströme auf Werte kleiner als 2 V beschränkt. Für einen Detektor mit einem Durchmesser von $500 \mu\text{m}$ und einer typischen Dicke, w , von $10 \mu\text{m}$ ergibt sich eine Sperrschichtkapazität, C , von ca. 3 pF. Mit einem Detektorwiderstand von ca. 180Ω bei einer Bias-Spannung von 0.8 V ergibt sich eine Grenzfrequenz f_c von ca. 300 MHz. Diese grobe Abschätzung zeigt deutlich, daß für hohe Eckfrequenzen kleine Detektorflächen, A , und eine Bias-Spannung notwendig sind. Kommerziell sind zur Zeit Detektoren auf der Basis von HgCdTe mit -3dB-Bandbreiten bis zu 1.2 GHz erhältlich, wobei dann die Detektorflächen typischerweise einen Durchmesser von 200 μm haben. Abb. 2.6 zeigt Kennlinien eines HgCdTe-Detektors.

Photovoltaische Detektoren werden allgemein als Stromgeneratoren eingesetzt und charakterisiert durch die "Response", R_i . Diese ist gegeben durch den generierten Photostrom, I_p , in Abhängigkeit der Intensität der einfallenden Strahlung, Φ , und der Wellenlänge λ in μm

$$R_i = I_p / \Phi = \eta q \lambda / h c = 0.808 \eta \lambda \quad [\text{A/W}] \quad . \quad (2.15)$$

Die Quanteneffizienz, η , gibt an, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, durch ein Photon ein Elektron zu erzeugen. Typische Werte liegen bei 50 bis 70 %.

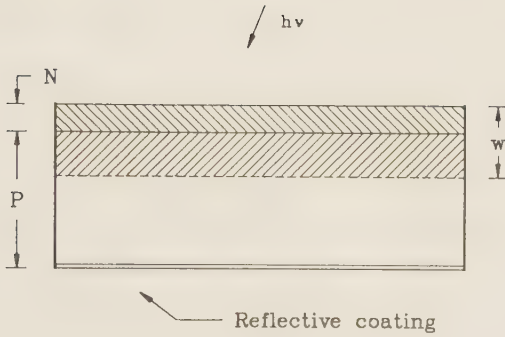


Abb. 2.4 : Typische Detektorkonfiguration für photovoltaische HgCdTe-Detektoren. Die Dicke des pn-Übergangs ist mit w bezeichnet.

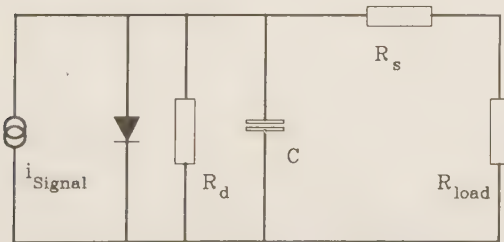


Abb. 2.5 : Ersatzschaltbild eines Photodetektors. R_d ist der Sperrschichtwiderstand, C die Sperrschichtkapazität, R_s der Serien- und R_{load} der Lastwiderstand.

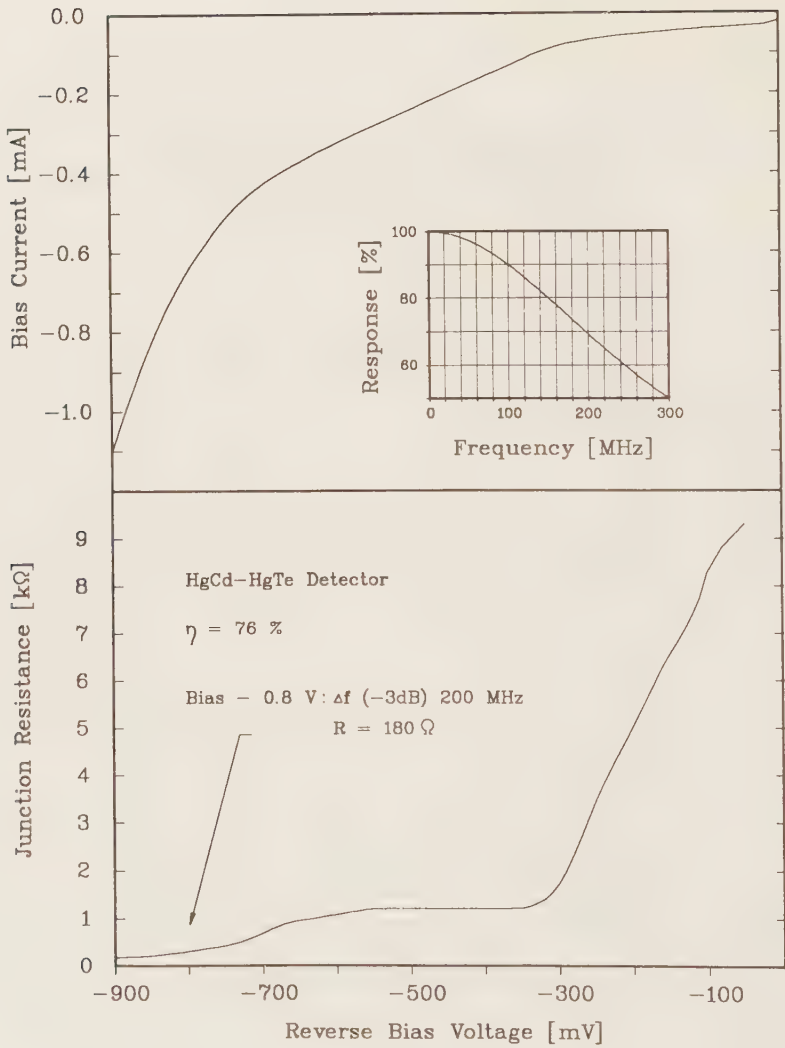


Abb. 2.6 : Gemessene Strom-Spannungs Kennlinie eines HgCdTe-Detektors mit abgeleitetem Sperrschichtwiderstand.

2.1.5. Rauschen in einem Laser-Absorptionsspektrometer

Nach diesen Ausführungen über photovoltaische Detektoren und deren charakteristische Parameter soll nun das Rauschen in diesen Komponenten analysiert werden.

Unvermeidlich ist prinzipiell das Schrotrauschen eines beleuchteten Photodetektors. Selbst Licht eines idealen Lasers mit konstanter Amplitude und Frequenz, ist aus quantenmechanischer Sicht ein Strom statistisch unabhängiger (Poisson-verteilter) Energiequanten, von denen jedes eine Erfolgswahrscheinlichkeit η hat, ein Photoelektron zu erzeugen. Der resultierende Strom Poisson-verteilter Elektronen führt zum Schrotrauschen, das daher auch als Quantenrauschen bezeichnet wird. Aufgrund der Poisson-Verteilung der Ladungsträger ergibt sich ein Rauschbeitrag mit dem mittleren Schwankungsquadrat

$$i_{SN}^2 = 2 e \overline{i_{dc}} \Delta f \quad , \quad (2.16)$$

$$\text{mit } \overline{i_{dc}} = e \eta \frac{P_{\text{Laser}}}{h \cdot \nu}$$

wobei Δf die Bandbreite, e die Elementarladung, h das Plancksche Wirkungsquant, ν die Laserfrequenz, η die Detektor Quanteneffizienz und P die einfallende Laserleistung ist. Mit dieser Beziehung kann der rms-Wert des Schrotrauschstroms berechnet werden, wenn die Parameter η , ν und P bekannt sind. Wird ein Detektor zur Erhöhung der Bandbreite mit einer Bias-Spannung betrieben, so ist der DC-Strom um den Bias-Strom, i_b , zu ergänzen. Weiterhin muß für exakte Berechnungen der Dunkelstrom, i_d , berücksichtigt werden und es ergibt sich :

$$\overline{i_{dc}} = e \eta \frac{P_{\text{Laser}}}{h \cdot \nu} + i_B + i_D \quad . \quad (2.17)$$

Der thermische rms-Rauschstrom eines Detektors hängt von der absoluten Temperatur, T , ab und ist unabhängig von der Intensität des einfallenden Lichts, P :

$$\overline{i_{th}^2} = 4 k T \Delta f / R_{eff} \quad . \quad (2.18)$$

Δf ist die Bandbreite der Messapparatur, und R_{eff} der effektive Detektor-Widerstand.

Der physikalische Mechanismus, der zur Entstehung von 1/f-Rauschen in Detektoren führt ist bis heute nicht verstanden und es existiert keine allgemein gültige Theorie. Eine experimentell gemessene Beziehung für den 1/f-rms-Detektor-rauschstrom ist

$$i_{1/f}^2 = c' \frac{i_{dc}^2}{f^b} \Delta f \quad , \quad (2.19)$$

wobei c' eine Detektorkonstante und i_{dc} der Detektorstrom ist. Der Exponent b ist typischerweise 1, kann aber zwischen 0.8 und 1.5 variieren /108/. Beziehung (2.19) zeigt deutlich, daß 1/f-Rauschen linear mit zunehmendem Bias-Strom anwächst. Bei photovoltaischen Detektoren kann das 1/f-Rauschen durch Verringerung des Gleichstromanteils, i_{dc} , reduziert werden, was jedoch auf Kosten der Detektorbandbreite (2.12/2.14) geht.

Die unterschiedliche Abhängigkeit des Rauschens vom DC-Strom und damit von der Laserleistung, bietet eine Möglichkeit, die verschiedenen Rauschbeiträge zu unterscheiden und zu identifizieren. Während das thermische oder Johnson Rauschen

unabhängig von i_{dc} ist, findet man für das Schrot- oder Quantenrauschen einen linearen und für das $1/f$ -Rauschen einen quadratischen Zusammenhang. Daher kann man durch Abschwächung der Laserintensität auf die Hälfte mit einem Neutraldichtefilter und gleichzeitigem Messen der Rauschreduzierung auf die Art des Rauschens schließen. Während ein Absinken des Rauschpegels um 6 dB charakteristisch für $1/f$ -Rauschen ist, deutet eine Rauschreduzierung um 3 dB auf Schrotrauschen hin.

Der Beitrag des $1/f$ -Rauschens ist der wesentliche Grund für die Anwendung von Modulationstechniken in der Spektroskopie. Offensichtlich kann man durch höhere Modulationsfrequenzen den Einfluß dieses Rauschbeitrages reduzieren /113/.

Bisher wurde nur über das Rauschen auf der Detektorseite gesprochen. Doch eigentlich trägt der Laser als wesentliches Element des Spektrometers zum Rauschen bei. Bei der Diskussion des Schrotrauschens im Detektor wurde davon ausgegangen, daß die Laserleistung (Amplitude) und die Emissionsfrequenz (Phase) zeitlich konstant sind. Tatsächlich zeigt ein Laser sowohl Intensitäts- als auch Phasenfluktuationen /114/. Solche Rauschfluktuationen findet man in allen Lasern. Sie entstehen durch Verstärkung der Fluktuationen der Elektronen- und Photonenpopulation im optischen Resonator und sind auf die zufällige Natur der Emissions- und Rekombinationsprozesse zurückzuführen. Bei den Photonen eines Laser-Modes handelt es sich sowohl beim Prozeß der stimulierten und spontanen Emission, als auch bei den Absorptionsprozessen um diskrete Effekte, die die Populationsfluktuationen hervorrufen. Auch im Fall der injizierten Ladungsträger bei Halbleiterlasern sind die nichtstrahlenden Mechanismen diskret und rufen daher Fluktuationen hervor. Der Wirkung dieser zufälligen Fluktuationen in der Photonen und Ladungsträgerkonzentration auf das Laserausgangssignal ist

ähnlich wie bei der Modulation der Populationen. Die Art und Weise in der der Laser auf die Schwankungen reagiert, hängt, wie bei der Modulation, vom Pumpstrom ab und es tritt eine ähnliche resonante Wechselwirkung auf, die das Rauschen in einem bestimmten Frequenzband verstärkt /115/. Das Rauschverhalten kann man mit Hilfe der Ratengleichungen, wie sie für die Analyse des Kleinsignalverhaltens bei der Modulation angesetzt werden, untersuchen /116/. Dabei zeigt das Intensitätsrauschen ein Maximum in der Nähe der Frequenz der Relaxations-Oszillation aufgrund von laserinternen Resonanzen.

Phasenfluktuationen äußern sich in einer Verbreiterung der longitudinalen Moden und sind für die beobachtete Linienbreite verantwortlich, die durch die Schawlow-Townes Formel /117/ gegeben ist. Oberhalb der Laser-Schwelle ergibt sich ein Korrekturfaktor $(1+\alpha^2)/2$, wobei α der "linewidth enhancement factor" /118,119/ ist, mit typischen Werten von 4-7 für AlGaAs und InGaAsP Laser /90/. "Henry's" α beschreibt die Kopplung von Amplituden- und Phasenrauschen, die sich ergibt, wenn durch zufällige Schwankungen des Pumpstroms im Halbleiterlaser nicht nur die Intensität, sondern simultan auch die Phase, durch Modulation des Brechungsindex im Laserkristall gestört wird. Sowohl theoretisch als auch experimentell zeigt sich, daß das Rauschen an der Laserschwelle maximal wird und dann mit der Erhöhung des Injektionsstroms schnell abnimmt /120/.

Die oben gemachten Aussagen beziehen sich alle auf "Single-mode-Laser". Untersucht man das Rauschverhalten eines Multi-mode-Lasers, so zeigt sich, daß man bei Isolation eines einzelnen Modes ein bis zu zwei Größenordnungen höheres Rauschen findet als bei Messung der Summe aller Moden /116/. Dieses Rauschen wird oft als "partition noise" oder "mode

competition noise" bezeichnet. Bei Einmodenlasern beobachtet man den Effekt des "Mode hopping", der beim Durchstimmen der Verstärkungskurve mit dem Injektionsstrom auftritt. Werden innerhalb der Gainkurve zwei longitudinale Moden angeregt, so entsteht ein besonders "verrauschter" Zustand, der dadurch erklärt werden kann, daß die verfügbare Energie in wechselndem Maße auf die beiden Moden verteilt wird. Als Konsequenz daraus ergibt sich, daß für empfindliche spektroskopische Messungen möglichst gute "Single-Mode-Laser" verwendet werden müssen und beim Betrieb darauf zu achten ist, daß kein Modensprung auftritt. Die Verwendung von Monochromatoren ermöglicht zwar die Isolierung einzelner Moden, die jedoch nach dem oben gesagten ein weitaus höheres Rauschen haben, als reine Einmodenlaser.

Das Rauschen des Lasers wird wesentlich durch das Rauschen der Laserstromversorgung beeinflusst, d.h., daß eine möglichst rauscharme Stromversorgung zu verwenden ist, um die Laserlinie nicht unnötig zu verbreitern. $1/f$ -Rauschen bei Lasern wird im folgenden auch als "Laser excess noise" oder als technisches Laser-Rauschen bezeichnet.

Man kann nun davon ausgehen, daß auf dem Detektor auftreffendes Laserlicht Poisson-verteilt ist und zum Detektorrauschen beiträgt. Sowohl das Signal, als auch die Summe der Rauschbeiträge von Laser und Detektor müssen nun in einer dem Detektor nachgeschalteten Elektronik verstärkt werden. Da in Verstärkern sowohl ohmsche als auch Halbleiterrauschquellen vorhanden sind, ist hier ein weiterer Rauschbeitrag in betracht zu ziehen, der als "post detection noise" oder Verstärkerrauschen bezeichnet wird. Dieser Beitrag wird durch die Rauschzahl, F , oder Noise Figure, N_{fig} , [121] des verwendeten Verstärkers quantifiziert. Die Noise Figure gibt an um welchen Faktor sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR)

am Verstärkerausgang in Relation zum Eingang verschlechtert hat

$$F = \text{SNR}_{\text{Ausgang}} / \text{SNR}_{\text{Eingang}} \quad , \quad (2.20)$$

$$N_{\text{Fig}} = 10 \log_{10} F \quad .$$

Die Noise Figure hängt unter anderem von der Impedanzanpassung zwischen Detektor und Vorverstärker, und vom Frequenzbereich ab. Bei guten Verstärkern erreicht man bei optimaler Anpassung, je nach Frequenzbereich Rauschzahlen von typischerweise 1.3 bis 2.5. Der Einfluß der Noise Figure kann also bei der Berechnung von Signal-zu-Rausch-Verhältnissen nicht vernachlässigt werden. Verschiedene Methoden der Rauschzahlmessung sind z.B. in /122/ beschrieben.

Nach diesen für das weitere Verständnis notwendigen Ausführungen soll nun erläutert werden, was unter "quantenlimitierten" Bedingungen im Falle der FM-Spektroskopie zu verstehen ist.

2.2. SNR und quantenlimitierte Bedingungen

2.2.1. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis

Entscheidend für die Empfindlichkeit eines Meßsystems und die Bestimmung der Nachweisgrenze ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (Signal-Noise-Ratio, SNR), das sich aus der nachfolgenden Gleichung ergibt :

$$\text{SNR} = \frac{\tau \cdot P}{\sqrt{(N_{1/f})^2 + N_{TH}^2 + N_{SH}^2)}, \quad (2.21)$$

wobei

$\tau \cdot P$	:	Signal auf dem Detektor	-	P
$N_{1/f}$	:	1/f Rauschen	-	P
N_{TH}	:	thermisches Rauschen		
N_{SH}	:	Schrot Rauschen	-	$\sqrt{P}$

Die wesentlichen Beiträge sind hier das Laser Rauschen und das technische Rauschen ($P_{1/f}$), das Schrot Rauschen (P_{SN}), und das thermische Rauschen (P_{TN}). Die einzelnen Rauschbeiträge unterscheiden sich sowohl durch ihre Frequenz- als auch durch ihre Intensitätsabhängigkeit. Das technische Laserrauschen, folgt mehr oder weniger einer 1/f-Charakteristik, und nimmt zu hohen Frequenzen hin ab. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei Schrot-Rauschen und beim thermischen Rauschen um "weißes", also frequenzunabhängiges Rauschen, das bei hohen Frequenzen dominierend gegenüber dem 1/f-Rauschen ist.

Das 1/f-Rauschen ist der wesentliche Grund für die Anwendung von Modulationstechniken mit schmalbandiger Detektion. Die Frequenzabhängigkeit des Rauschens wird dahingehend ausgenutzt, daß eine Modulationsfrequenz gewählt wird, die sich im Plateaubereich des Rauschspektrums befindet (Abb. 2.7).

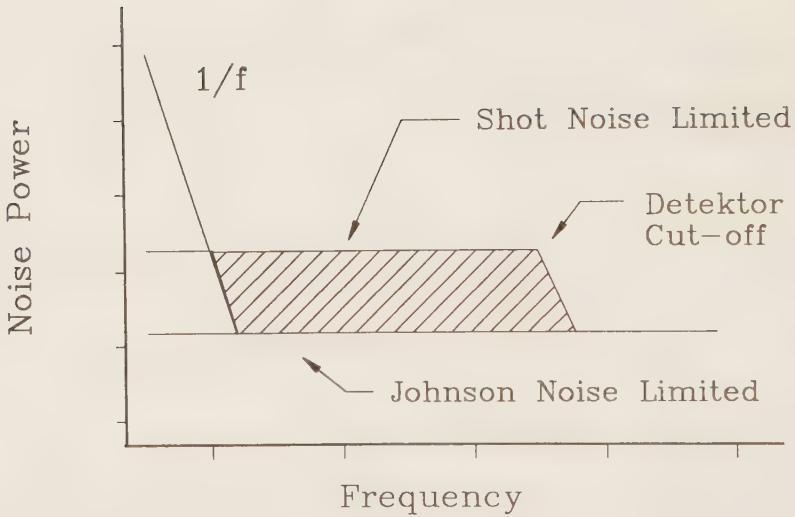


Abb. 2.7 : Schematische Darstellung der Rauschbeiträge im Frequenzbereich.

In diesem Bereich kann schmalbandig detektiert und anschließend durch Demodulation ein stark rauschreduziertes Signal erzielt werden. Bei Anwendung dieser Methode trägt der erste Term in Gl.2.21 nicht mehr signifikant zum Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei. Die große Verbesserung der Empfindlichkeit, die diese Technik ermöglicht, wird dabei durch die Verschiebung der Modulationsfrequenz von dem jetzt benutzten Bereich von etwa 10 kHz (WM-Technik) in den Bereich von 100 MHz (FM-Technik) erreicht.

Eine weitere Verbesserung läßt sich durch Ausnutzen der Lichtleistungsabhängigkeit der verbleibenden Terme erreichen. Da das thermische Rauschen (Johnson-Noise) unabhängig von der Lichtleistung ist, kann man durch Erhöhung der Laserleistung den leistungsabhängigen Schrotrauschbeitrag zum dominierenden Term machen. Nachdem das Signal proportional mit der Leistungssteigerung des Lasers zunimmt, wächst das Signal-zu-Rausch-Verhältnis unter diesen Bedingungen proportional zur Wurzel der eingestrahlichten Laserleistung :

$$\text{SNR} \approx \sqrt{P} \quad (2.22)$$

Ein Instrument, dessen SNR-Verhältnis durch das photonen-induzierte Schrotrauschen begrenzt ist, wird als "quantenbegrenzt" bezeichnet.

2.2.2. Minimale Leistung für quantenbegrenzte Messungen

Die maximale Empfindlichkeit wird unter "quantenbegrenzten" Bedingungen erreicht; d.h. wenn das $1/f$ -Rauschen vernachlässigt werden kann und gleichzeitig der Schrotrauschbeitrag dominiert. Formal heißt das

$$\text{SNR} = \frac{r \cdot P}{\sqrt{(N_{\text{TH}}^2 + N_{\text{SH}}^2)}} \quad (2.23)$$

mit der Nebenbedingung $N_{\text{TH}}^2 \ll N_{\text{SH}}^2$. Mit den Beziehungen (2.16, 2.18) ergibt sich

$$i_{\text{th}}^2 = 4kT\Delta f/R_{\text{eff}} < 2e^2\eta P_{\text{laser}}\Delta f/h\nu = i_{\text{SN}}^2 \quad (2.24)$$

und somit erhält man für die minimal notwendige Leistung auf dem Detektor für "quantenlimitierte" Bedingungen

$$P_{\min} = \frac{2 k T h c}{e^2 \eta \lambda R_{\text{eff}}} , \quad (2.25)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit ist. Bei dieser Leistung sind thermisches Rauschen und Schrotrauschen gleich stark. Mit zunehmender Leistung dominiert mehr und mehr der Schrotrauschbeitrag. Im sichtbaren Bereich ($\lambda \approx 800 \text{ nm}$) bei GaAlAs-Lasern liegt der Wert für $P_{\min}$ bei ca. 3 mW, während im mittleren IR-Bereich ($\lambda \approx 6 \text{ }\mu\text{m}$) ca. 100 μW notwendig sind, um quantenlimitierte Bedingungen zu erreichen.

2.3. Breitbandige Rauschmessungen

Die bisherigen Schätzungen der Empfindlichkeitsverbesserung, die sich mit der FM-Technik erzielen läßt, basieren alle auf der Rauschanalyse eines Farbstoff-Lasers /88/. Für die Bleisalz Diodenlaser, die für die Messung der Spurengase notwendig sind, ist eine Frequenzanalyse bis in den MHz-Bereich nicht bekannt. Sie wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

2.3.1. Rauschmessungen mit dem Spektrumanalysator

Rauschmessungen können mit einem breitbandigen rms-Voltmeter durchgeführt werden. Ist man jedoch am Verlauf des Rauschpegels als Funktion der Frequenz interessiert, bietet sich der Spektrumanalysator als das optimale Analysegerät an /121/. Daher sollen hier kurz das Funktionsprinzip eines Spektrumanalysators und die Besonderheiten bei Rauschmessungen diskutiert werden.

Während mit dem Oszilloskop der Verlauf eines Signals über der Zeit dargestellt wird, dient ein Spektrumanalysator dazu die Fourierkomponenten eines Signals im Frequenzbereich darzustellen. Eine der Hauptanwendungen von Spektrumanalysatoren liegt z.B. im Nachweis sehr kleiner Signale bei gleichzeitig vorhandenen großen Signalen. Dazu kann man sich eine Störkomponente vorstellen, die 0.1% eines Nutzsignals ausmacht. Bei konventioneller Darstellung im Zeitbereich auf dem Oszilloskop ergibt sich mit einem 10 cm hohen Bildschirm ein Beitrag des Störsignals von 0.1 mm, der sicherlich sehr schwer zu erkennen ist. Beim Spektrumanalysator geht man daher auf logarithmische Verstärker über; d.h. man komprimiert große Signale und expandiert kleine Signale, was

eine gleichzeitige Darstellung beider Komponenten ermöglicht. Als Maßeinheit für die logarithmische Skala dient das Dezibel (dB) nach A. G. Bell /121/. Man definiert daher

$$\begin{aligned} \text{dB} &= 10 \log_{10} (P / P_{\text{ref}}) \\ &= 20 \log_{10} (U / U_{\text{ref}}) \quad , \end{aligned} \quad (2.26)$$

wobei P und U die Leistung, bzw. die Spannung bezogen auf einen Referenzpegel angeben. Das Spannungsverhältnis U / U_{ref} von 100 : 1 entspricht also 40 dB. Eine weitere wichtige Einheit ist das Leistungsmaß, dBm, definiert durch

$$\text{dBm} = 10 \log_{10} (P / 1 \text{ mW}) \quad , \quad (2.27)$$

wobei die Leistung P auf 1 mW bezogen wird, d.h. 0 dBm entsprechen 1 mW Leistung.

Der typische Dynamikbereich eines Spektrumanalysators liegt bei über 100 dB, d.h. es können Spannungsverhältnisse $U_{\text{Stör}}/U$ bis zu 10^{-5} dargestellt werden. Bezogen auf das obige Beispiel einer 0.1% Störung (d.h. Störung ist 60 dB kleiner als Signal) ergibt dies bei logarithmischer Skala und 80 dB Dynamikbereich ein Signalverhältnis von 1:4 gegenüber 1:1000 bei linearer Skala.

In Abb. 2.8 ist ein stark vereinfachtes Prinzipschaltbild eines Spektrumanalysators gezeigt, das aber dennoch alle wesentlichen Komponenten enthält.

Über einen Rampengenerator wird ein VCO (voltage controlled oscillator) angesteuert, der eine Frequenz, f_{10} , erzeugt, die entsprechend der Rampe linear durchgestimmt wird. Die Rampe liefert gleichzeitig das Signal für die x-Achse (Frequenzachse) der Anzeigeeinheit. Die VCO-Frequenz wird auf einen

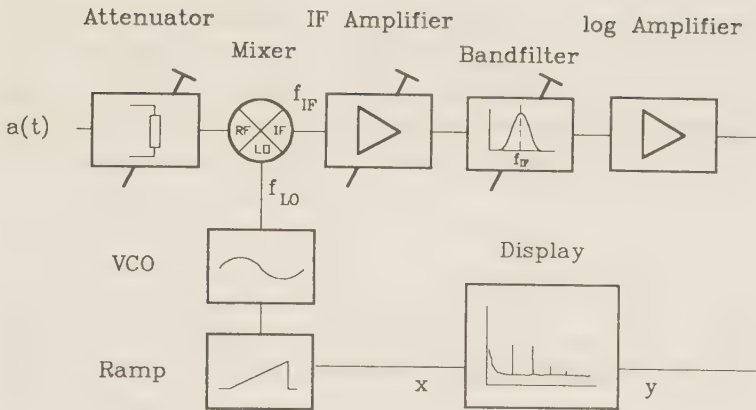


Abb. 2.8 : Prinzipschaltbild eines Spektrumanalysators;
VCO ist ein spannungsgesteuerter Oszillator.

Mischer gegeben. Auf den Signaleingang des Mixers wird über einen variablen Abschwächer, der ein Übersteuern des Mixers verhindert, das zu analysierende Signal $a(t)$ gegeben. Für die Zwischenfrequenz am Ausgang des Mixers gilt $f_{IF} = f_s - f_{LO}$. Über ein festes, schmalbandiges IF Filter wird die mit dem Detektor gleichgerichtete Zwischenfrequenz f_{IF} festgelegt und das Signal nach einer logarithmischen Verstärkung auf die Vertikalanzeige gegeben. Durch Festlegung der Zwischenfrequenz f_{IF} wird bei einer Abstimmungsfrequenz f_{LO} gerade die Fourierkomponente $f_s = f_{IF} + f_{LO}$ des Signals analysiert und angezeigt. Bei geeigneter Kalibrierung der Achsen erhält man so beim Durchstimmen des VCO's durch die Rampe eine Darstellung eines Signals in seinen Fourierkomponenten, wie es an einem Beispiel in Abb. 2.9 gezeigt ist.

Bei Rauschmessungen mit Spektrumanalysatoren sind spezifische Eigenschaften des Analysators zu berücksichtigen /123/. Da für die Bandbreiteneinstellung eines Analysators meist Gauss-Filter verwendet werden, ist hier eine Umrechnung auf ein Rechteckfilter notwendig (Abb. 2.9). Für die Beziehung zwischen beiden Bandbreiten gilt :

$$\Delta f_{\text{Noise}} = 1,2 \cdot \Delta f_{3\text{dB}} \quad (2.28)$$

und in logarithmischer Darstellung

$$k_{\Delta f} = 10 \log_{10} (\Delta f_{\text{Noise}} / 1\text{Hz}) \quad (2.29)$$

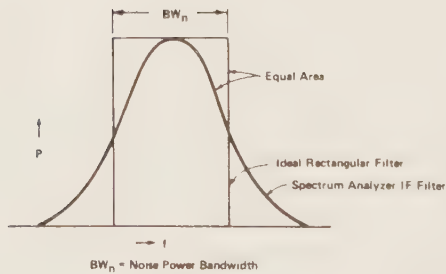


Abb. 2.9 : Unterschied zwischen der Bandbreite von Gauss- und Rechteckfilter.

Bei der Verwendung einer linearen Anzeige des Analysators bei Rauschmessungen sind auch die Eigenschaften der normalerweise verwendeten Spitzenwertgleichrichter zu berücksichtigen. Dieser liefert bei Rauschen eine Anzeige, die gegenüber dem wahren Wert um 12.8% (entsprechend 1.05 dB) zu niedrig ist. Eine mathematische Ableitung ist in /95/ zu finden.

$$k_{\text{det}} = 1.05 \text{ dB} \quad (2.30)$$

Der logarithmische Verstärker hat zwangsläufig die Eigenschaft, große Signale stärker als kleine zu verstärken. Hierdurch wird der Effektivwert des Rauschens gegenüber seinem wahren Wert zu niedrig angezeigt /38/. Der Korrekturfaktor ergibt sich zu

$$k_{\text{log}} = 1.45 \text{ dB} \quad (2.31)$$

Der Einfluß der Korrekturen soll nun an einem Beispiel erläutert werden. In der logarithmischen Anzeigeart wird ein Rauschsignal mit einer -3-dB-Auflösebandbreite von 1 kHz mit -45 dBm gemessen. Der wahre Rauschmittelwert beträgt -45 dBm + k_{log} + k_{det} = -42.5 dBm. Bezogen auf 1 Hz Bandbreite ergibt sich mit $k_{\Delta f} = 10 \log_{10} (1.2 \cdot 1 \text{ kHz} / 1 \text{ Hz}) = -30.8 \text{ dB}$ eine spektrale Leistungsdichte von -73.3 dBm/Hz.

2.3.2. Experimenteller Aufbau

Die breitbandige Rauschcharakteristik eines Bleisalz Diodenlasers wurde im Bereich von 5 bis 500 MHz aufgenommen. Der experimentelle Aufbau für die Messung ist in Abb. 2.10 gezeigt. Der mit flüssigem Stickstoff auf 85 K gekühlte MBE-Laser /124/ emittierte bei einer Wellenlänge von 1538 cm^{-1} . Um zum einen möglichst hohe Leistungen zu erzielen und zum anderen durch spontane Emission erzeugtes Zusatzrauschen ("Excess noise") zu vermeiden, wurde der Laser weit oberhalb der Laserschwelle (ca. 200 mA) bei 563 mA betrieben. Die Laserleistung wurde gemessen, indem der Strahl über eine $f/1,5$ BaF_2 -Linse auf einen elektronisch kalibrierten, pyroelektrischen Detektor (Rs-5900, Laser Precision Systems) fokussiert wurde. Die Laserleistung betrug $521\text{ }\mu\text{W}$. Anschließend wurde ein IR-Neutraldichtefilter (Spindler & Hoyer) in den Strahlengang geschoben und aus dem Rückgang der gemessenen Leistung wurde die optische Dichte zu 0.33 bestimmt.

Für die Rauschmessungen wurde der unabgeschwachte Laserstrahl mit einem Parabolspiegel auf einen photovoltaischen HgCd-HgTe Detektor fokussiert, der mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt wurde. Die Quanteneffizienz des verwendeten Detektors betrug 76 Prozent. Das Detektorsignal wurde auf einen rauscharmen 60-dB-Verstärker gegeben, der eine Bandbreite von 5 bis 500 MHz hatte. Über einen einstellbaren Abschwächer wurde das Signal auf einen RF-Spektrumanalysator (Tektronix 7L13) gegeben. Mit dem externen Abschwächer konnte die interne Kalibrierung im Spektrumanalysator überprüft werden. Absolute Rauschmessungen mit Spektrumanalysatoren erfordern einerseits einen erheblichen Kalibrieraufwand mit Rauschstandards und andererseits müssen die Meßergebnisse noch mit einer Reihe von Korrekturen versehen werden. So muß z.B. die IF-Bandbreite des Spektrum-Analysators auf ein ideales Rechteck

Filter korrigiert werden und auch die Detektor-Charakteristik und der logarithmische Verstärker im Analysator erfordern eine Korrektur des angezeigten Rauschpegels. Für das thermische oder Johnson-Rauschen eines 50-Ohm-Widerstandes bei Zimmertemperatur ergibt sich eine Rauschleistung von $k T_0$ $4 \cdot 10^{-21}$ W/Hz (-174 dBm). Selbst mit den oben angesprochenen Korrekturen läßt sich dieser Wert nur mit sehr viel Aufwand auch gut messen. Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurden bei den hier durchgeführten Rauschmessungen nur Relativmessungen durchgeführt; d.h. es wurde ausgehend von einem Basispegel, der dem thermischen Rauschen entsprach, der inkohärent addierte Rauschpegel des Schrot- oder Quantenrauschens gemessen. Bei einer solchen Relativmessung müssen die oben angeführten Korrekturen nicht durchgeführt werden.

Durch Erdung und Abschirmung des gesamten Systems wurde der Einfluß von störenden Radiosendern (UKW 88-108 MHz) unterdrückt. Weiterhin wurde beim optischen Aufbau eine rein reflektive Optik verwendet, um Rückkopplungen in den Laserresonator durch Reflektionen an den Oberflächen optischer Komponenten zu verhindern. Zwei BaF₂-Fenster an den Laser- und der Detektorkühlköpfen konnten nicht vermieden werden, aber durch Verkippung konnten Rückkoppelungseffekte ("feedback noise") eliminiert werden. Auch der Einfluß des verwendeten Neutralsichtfilters konnte durch sorgfältige Justage reduziert werden.

Bei einer Analysator-Bandbreite von 0,3 MHz ergibt sich bei einer einzigen Messung ein verrauschtes Signal, das eine quantitative Auswertung so gut wie unmöglich macht. Um eine Ablesegenauigkeit von etwa 0,1 dB zu erzielen, wurden die Spektren mit einem Digitaloszilloskop über 256 Einzelmessungen gemittelt. Die derart gemittelten Rauschspektren wurden in einen Computer zur Weiterverarbeitung übertragen.

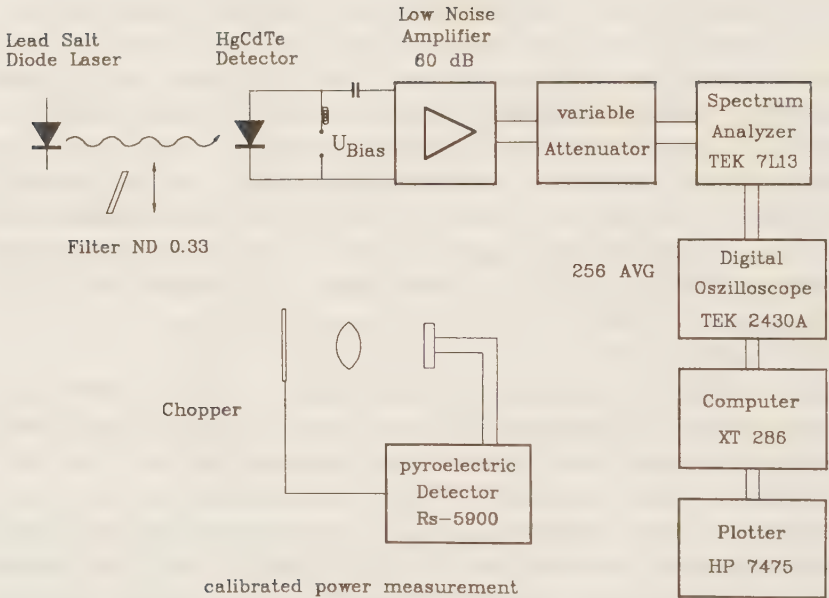


Abb. 2.10 : Experimenteller Aufbau für die Durchführung von Rauschmessungen /113/.

2.3.2. Diskussion der Ergebnisse

Ein typisches Breitband-Rauschspektrum eines Bleisalz Diodenlasers ist in Abb. 2.11 gezeigt. Dabei können deutlich die einzelnen Rauschbeiträge identifiziert werden. Zunächst ist die Nulllinie zu sehen, die durch das Eigenrauschen des Spektrumanalysators gegeben ist. Wird bei abgedunkeltem Detektor der Verstärker mit dem Analysator verbunden, so steigt der Rauschpegel aufgrund des thermischen Rauschens der ohmschen Komponenten am Verstärkereingang breitbandig um etwa 20 dB an, wobei deutlich die Grenzfrequenz des Verstärkers bei ca. 500 MHz zu sehen ist. Bei diesem Rauschen handelt es sich um bandbreitenbegrenztes, weißes Rauschen. Die beobachtbare leichte Welligkeit des Rauschpegels läßt sich auf die Frequenzabhängigkeit der Rauschzahl ("noise figure") und der Verstärkung mit einer Schwankungsbreite von ca. ± 1 dB zurückführen. Bei Beleuchtung des Detektors mit Laserlicht wird Schrotrauschen erzeugt, das ab einer bestimmten Strahlungsleistung über das thermische Rauschen der Anordnung dominiert. Der Bereich des "weißen" Schrotrauschens reicht von etwa 170 MHz bis hin zur biasabhängigen Grenzfrequenz des Detektors von ca. 270 MHz. Das Schrotrauschen wird bei niederen Frequenzen unterhalb von 170 MHz von einem frequenzabhängigen ("rosa") $1/f$ -Rauschen überlagert. Bei der beobachtbaren "Nichtlinearität" im $1/f$ -Rauschanteil handelt es sich vermutlich um durch Rückkopplung von Strahlung in den Laserkristall erzeugtes "feedback noise", sowie um "detektor spot noise", das durch vibrationsinduzierte Bewegungen des Fokuspunktes über Inhomogenitäten auf dem Detektor erzeugt wird. Beide Komponenten können durch sorgfältige Justage stark reduziert werden. Durch gezielte Fehljustage, sowie durch Multimode-Betrieb lassen sich allerdings auch nahezu beliebige "Rauschspektren" erzeugen.

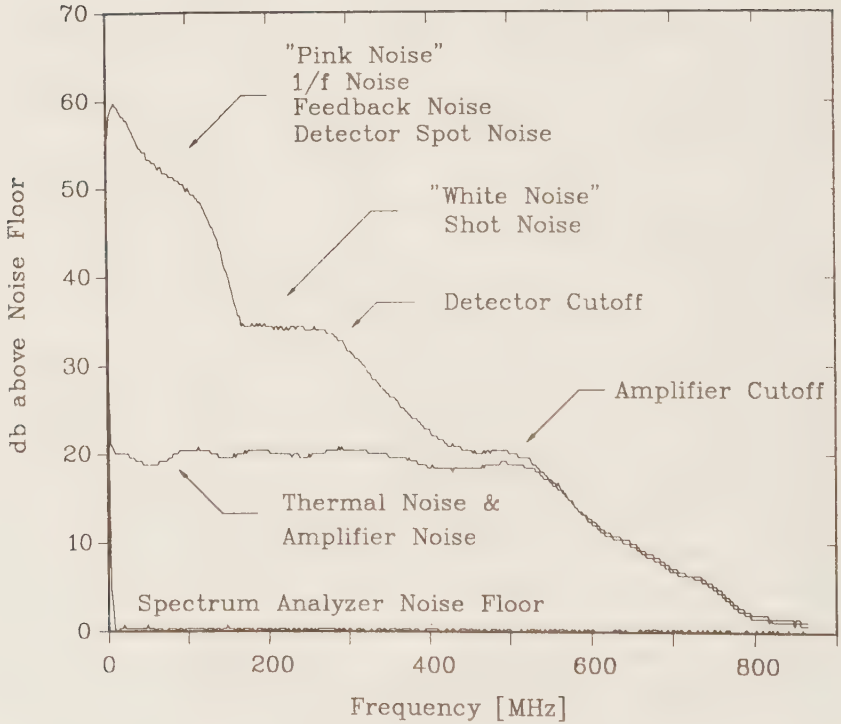


Abb. 2.11 : Breitbandiges Rauschspektrum eines Bleisalz
Diodenlasers /113/.

Zur quantitativen Analyse ist in Abb. 2.12 ein Rauschspektrum bei optimaler Justage des Systems gezeigt. Die Frequenzabhängigkeit der Detektor-Vorverstärker-Kombination wurde bei abgeschaltetem Laser aufgenommen. Auch hier wurde über 256 Einzelmessungen gemittelt. Nach dem Einschalten des Lasers beobachtet man das stufenförmige Rauschspektrum mit den "rosa" und "weißen" Komponenten. Zusätzlich zur -3-dB-Detektoreckfrequenz bei 270 MHz ist deutlich die untere Grenzfrequenz des Vorverstärkers bei ca. 5 MHz auszumachen. Die eingezeichnete gerade Linie bei niederen Frequenzen ist eine Extrapolation des Rauschpegels, die nach Messungen von Hall et al. /88/ vermutlich noch viel steiler ist.

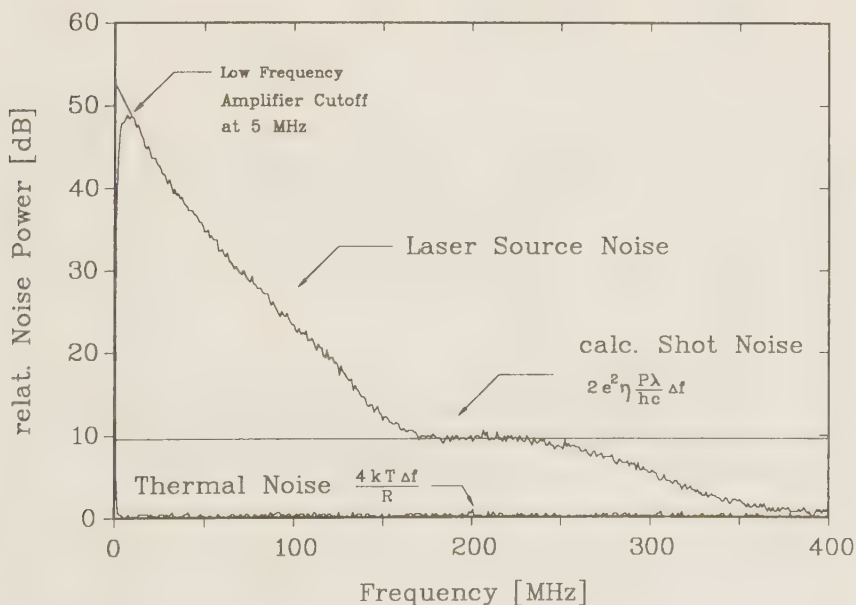


Abb. 2.12 : Breitbandiges Rauschspektrum eines Bleisalz Diodenlasers /113/.

Die Messung zeigt für den untersuchten Laser ab einer Frequenz von 170 MHz ein weißes Rauschen, das 9,5 dB über dem thermischen Rauschpegel ("no light") liegt. Dieser Wert soll nun mit dem berechneten Schrotrauschpegel verglichen werden. Gemäß dem Nyquist-Theorem /125/ tragen nur ohmsche Widerstände zum thermischen Rauschen bei. Daher ist für Berechnungen nicht die 50-Ohm-HF-Impedanz, sondern der gemessene, effektive Verstärker-Eingangswiderstand von 180 Ohm anzusetzen der durch die Impedanzanpassung- und Biasschaltung gegeben ist. Bei einer Temperatur von 298 K wird nun das Verhältnis von Quanten- zu thermischem Rauschen berechnet :

$$\frac{P_{SN} + P_{th}}{P_{th}} = \frac{e^2 \eta \lambda P R_{eff}}{2 k h c T} + 1 = 9,3 \text{ dB} \quad (2.31)$$

Die mit dem pyroelektrischen Detektor gemessene Laserleistung von 521 μW liegt weit über der nach Gleichung (2.25) berechneten Mindestleistung von 67 μW für quantenlimitierte Bedingungen. Die sehr gute Übereinstimmung von Experiment (9,5 dB) und Rechnung (9,3 dB) bei der Bestimmung des relativen Pegels von thermischem und Quantenrauschen weist darauf hin, daß die dominierende Rauschquelle hier das Schrotrauschen war.

Diese Schlußfolgerung wird weiterhin bestätigt durch eine Reihe von Rauschmessungen mit abgeschwächter Laserleistung wie an einem Beispiel in Abb. 2.13 dargestellt. Der Meßaufbau war zunächst der gleiche wie in Abb. 2.10, jedoch ist jetzt der Frequenzbereich von 140 bis 380 MHz dargestellt und eine höhere Amplitudenauflösung gewählt. Nach der Messung der Basislinie ("no light") wurde das "light on"-Spektrum aufgenommen, das, wie bereits gesagt, um 9,5 dB über dem thermischen Rauschen lag. Über den externen Abschwächer wurde die Amplitudeneichung überprüft, indem der Rauschpegel nacheinander um 1 bis 6 dB abgesenkt wurde. Dann wurde durch

Einfügen des Graufilters (ND 0.33) die Lichtleistung um 3,3 dB reduziert. Der Rauschpegel ging dabei im Bereich des weißen Rauschens um 3,2 dB zurück. Im Bereich des $1/f$ -Rauschens konnte jedoch nicht die erwartete 6 dB Reduktion beobachtet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die 6-dB-Reduktion beim $1/f$ -Rauschen, hervorgerufen durch die Leistungsminderung, teilweise durch vom optischen Abschwächer erzeugtes "feedback noise" kompensiert wurde.

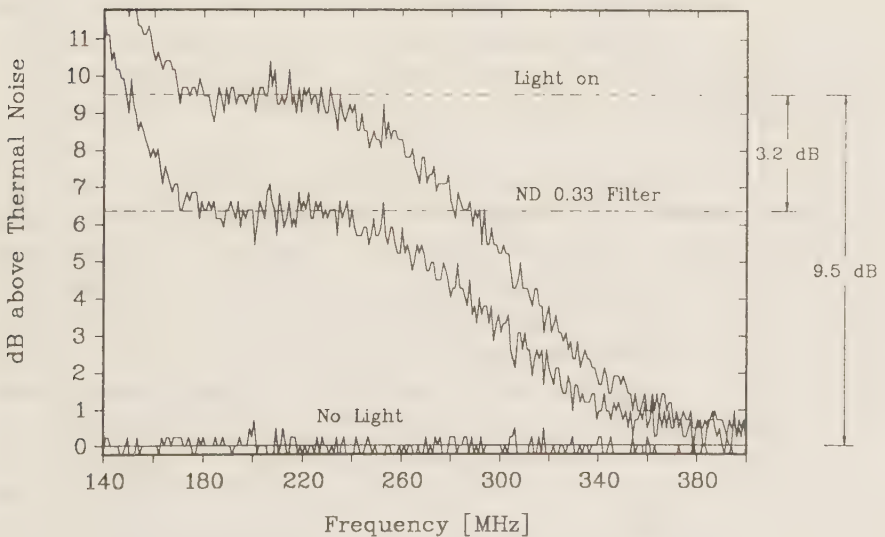


Abb. 2.13 : Rauschspektrum eines Bleisalz Diodenlasers zur Messung der Intensitätsabhängigkeit des Rauschens /113/.

Die beobachtete Abschwächung im Plateaubereich von 3,2 dB im Vergleich zu dem berechneten Wert von 3,3 dB zeigt, daß man sich in einem "quantenlimitierten" Frequenzbereich befindet. Es soll jedoch deutlich gemacht werden, daß der Bereich des weißen Schrotrauschens bei anderen Lasern durchaus bei anderen Frequenzen liegen und vom jeweiligen Aufbau, der Laserleistung, der Laserstruktur und der optischen Justage abhängen kann. Auch die Detektoren, die im Meßsystem eine entscheidende Rolle spielen, können über den Bias-Strom die obere Grenze der Bandbreite bestimmen.

Sowohl die Messung der relativen Rauschpegel als auch die der Leistungsabhängigkeit, zeigen deutlich die Existenz einer "quantenlimitierten" Region. Daher soll es möglich sein, durch Anwendung von FM-Techniken in diesem Bereich quantenlimitierte Empfindlichkeiten zu erreichen.

Ein weiteres, sehr wesentliches Ergebnis kann Abb. 2.13 entnommen werden. Es zeigt sich nämlich, daß der Rauschpegel zwischen 5 und 200 MHz um etwa 40 dB abnimmt. Dies impliziert eine potentielle Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, und damit der Nachweisgrenze, von 40 dB. Übertragen auf Spannungspegel bedeutet dies eine Verbesserung um den Faktor 100, also 2 Größenordnungen, die erreicht werden kann, wenn man von Modulationsfrequenzen im kHz Bereich zu Frequenzen im MHz-Bereich geht. Ausgehend von diesem theoretischen Potential muß man natürlich berücksichtigen, daß diese Leistungssteigerung zum Teil durch Etaloneffekte, HF-Störeinwirkungen und Rest-Amplituden-Modulation (RAM) begrenzt werden kann.

2.4. Zusammenfassung

Die oben erläuterten Rauschmessungen lassen sich in zwei wesentliche Aussagen zusammenfassen. Erstens, es existiert bei Bleisalzlazern ein Frequenzbereich, in dem der weitaus dominierende Beitrag zum Rauschen durch das Quantenrauschen gegeben ist. Zweitens, durch den Übergang von den derzeit in konventionellen Derivativspektrometern verwendeten niederen Modulationsfrequenzen im kHz-Bereich, hin zu Frequenzen im Bereich der quantenlimitierten Region, ergibt sich ein Potential von 2 Größenordnungen zur Verbesserung der Nachweisgrenze.

Dem ist ein weiterer Punkt hinzuzufügen. Bei Derivativspektrometern liegt die maximale Durchstimmrate im Bereich von etwa 10 Hz, was im wesentlichen durch die Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers und die Modulationsfrequenz im kHz-Bereich bestimmt ist. Die Methode der Frequenzmodulierung im MHz-Bereich ermöglicht ein um etwa drei Größenordnungen schnelleres Durchstimmen des Lasers und damit die Kombination von Modulationsspektroskopie und "fast-scan"-Technik.

Nach diesen grundlegenden Rauschuntersuchungen wird im folgenden Kapitel der Aufbau eines FM-Spektrometers beschrieben, an dem das erwähnte "FM-Potential" verifiziert werden kann.

Drittes Kapitel

Aufbau des FM-TDLAS Spektrometers

3.1. Die Komponenten des Systems (Übersicht)

Bei der Konzeption des FM-Spektrometers wurde der Schwerpunkt auf einen modularen und standardisierten Aufbau gelegt. Dies ermöglicht zum einen eine einfache Wartung bei Feldeinsätzen durch Austausch defekter Komponenten und erlaubt andererseits eine, den jeweiligen Anforderungen entsprechende Systemkonfiguration. So ist z.B. bei der Spurengasanalyse "im Feld" eine andere Konfiguration notwendig als bei grundlegenden Untersuchungen zur Rauschcharakteristik der Laser und des Systems.

Im wesentlichen sind dabei vier Teilkomponenten zu betrachten. Zunächst das optische und mechanische System mit der Multirefleksionszelle, dem Laserkopf und den Detektoren als zentralen Komponenten. Dann die Analogelektronik mit den Komponenten zur Laserstromversorgung und Temperaturregelung, sowie dem HF-Teil zur Modulation des Lasers und zur phasensensitiven Detektion der modulierten Laserstrahlung. Um zu Eichzwecken definierte Gaskonzentrationen herstellen zu können ist ein rechnergesteuertes Kalibriersystem mit Permeationsanlage im Gerät integriert. Als letzte, wesentliche Komponente ist die Hardware zur Datenerfassung und Systemsteuerung zu nennen. Über sie werden vom Prozessrechner die Auswertungen und die Überwachungs- und Steuerfunktionen beim Betrieb des Gerätes durchgeführt.

Foto 1 zeigt eine Ansicht des Systems mit dem stickstoffgekühlten Laserdewar und den IR-Detektoren, der HeNe-Strahljustierung, sowie der White-Zelle auf dem optischen Tisch und die darunter im Rack angebrachte Elektronik und Datenverarbeitungshardware. Dahinter im großen 19"-Gestell befindet sich der Rechner für die Datenerfassung und die Geräte zur Funktionsprüfung und Diagnose wie z.B. Lock-In-

Verstärker, der Rampengenerator für das Fabry-Perot-Etalon, der RF-Generator, sowie ein digitales Speicheroszilloskop. Die äußeren Abmessungen des Spektrometers betragen 110x120x90 cm (BxHxT), wobei nur ein Teil des Volumens durch Komponenten gefüllt ist und eine Verkleinerung auf Kosten der Arbeitshöhe leicht durchgeführt werden kann. Das Gewicht des Systems mit allen Teilkomponenten beträgt ca. 250 kg, wobei der Hauptanteil der optischen Platte zuzuschreiben ist. Der stabile 19"-Doppelrahmen ist für den einfacheren Transport auf Rollen montiert. Zur Vibrationsdämpfung und Transport-sicherung ist das optische System gegenüber dem Gestell mit Schwingungsdämpfern isoliert. Im folgenden werden die Einzelkomponenten des Gerätes detailliert beschrieben.

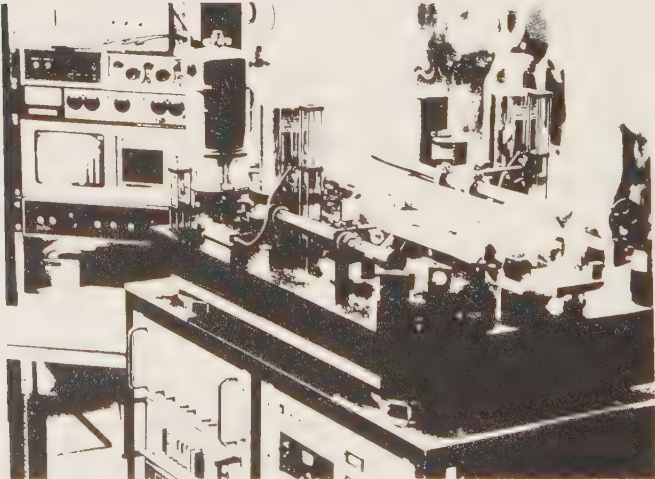


Foto 1 : Ansicht des FM-Spektrometers mit White-Zelle

3.2. Optik und mechanischer Aufbau.

3.2.1. Das optische System mit der White-Zelle

Zur Messung von Spurengasen mit dem FM-Absorptionsspektrometer werden im wesentlichen zwei optische Zweige benötigt. Der Hauptstrahl zur Analyse einer Gasprobe geringer Konzentration durchläuft eine Mehrfachreflektionszelle. Mit einem Strahlteiler wird ein Teilstrahl ausgekoppelt, der durch eine Referenzküvette mit einer höheren Konzentration des zu messenden Gases geführt wird. Bei Bedarf kann ein dritter Strahl zur Analyse mit einem konfokalen Fabry-Perot-Interferometer ausgekoppelt werden. Das modulare optische System (Abb. 3.1) besteht aus drei kleineren optischen Basisplatten A,B,C (27x100 cm) die miteinander verschraubt sind.

Die erste, A, trägt den Laser Dewar, den Referenzdetektor, MCT, und die HeNe-Strahljustierhilfe mit einer Aufweitungs-optik. Um die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Etalons zu minimieren wurde, soweit möglich, rein reflektive Optik verwandt, die für die Anwendung im mittleren IR-Bereich mit Gold bedampft ist. Der unter einem Öffnungswinkel von etwa 40-50° emittierte Laserstrahl wird über einen $f/1,5$ außeralialen Parabolspiegel, OAP, zu einem Parallelstrahl von 15 mm Durchmesser kollimiert und über Spiegel, M, umgelenkt. Um den unsichtbaren IR-Strahl justieren zu können wird mit Hilfe eines auf einem Prismen-tisch montierten 50/50 Membran-Strahlteilers, PBS, ein aufgeweiteter 10 mm HeNe-Laserstrahl (Abb. 3.1., gestrichelte Linie) in Achse mit dem IR-Strahl eingekoppelt. Durch die geringe Dicke des Membranstrahlteilers von nur etwa 50 μm fällt der auftretende Strahlversatz nicht ins Gewicht. Während der Messung muß der PBS aus dem Strahlengang genommen werden, da auf Grund der kamm-artigen Absorption im IR bis zu 80% Transmissionsverluste

auftreten können. Mit Hilfe eines BaF_2 -Strahlteilers, BS, werden etwa 10% der IR Strahlung ausgekoppelt und durch eine 20 cm lange Referenzküvette, die mit NO_2 bei etwa 10 Torr gefüllt ist, auf den Referenzdetektor, MCT, fokussiert. Der Hauptteil der verfügbaren IR-Leistung steht zum Nachweis der Spurengase zur Verfügung.

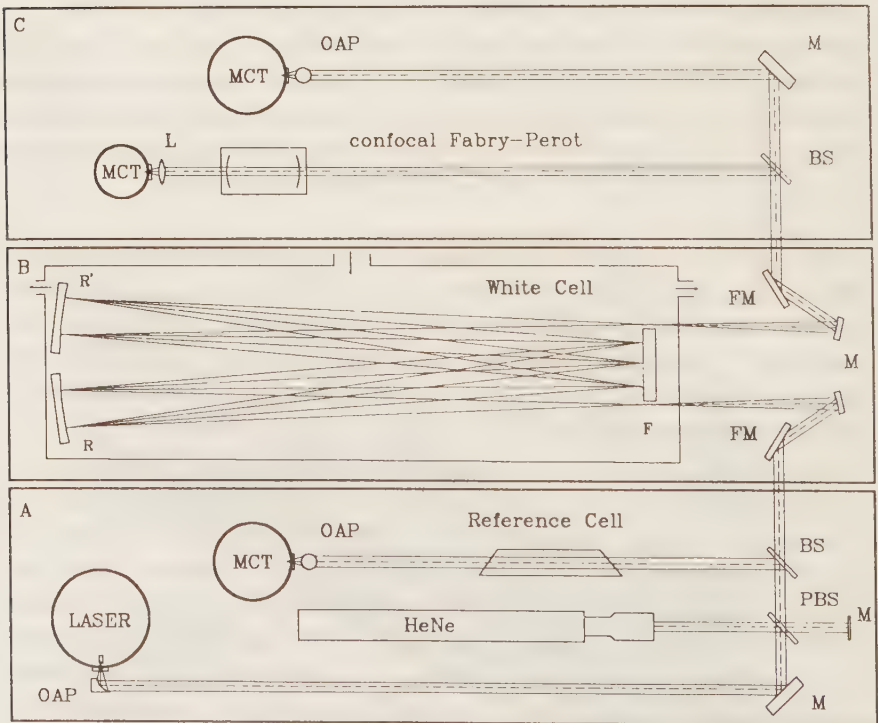


Abb. 3.1 : Das optische System mit der White-Zelle

Auf dem nächsten optischen Modul, B, befindet sich das Kernstück des optischen Systems. Es handelt sich um eine abgeschlossene Multirefleksionszelle (White-Zelle, Fa. Müttek) aus Quarzglas mit einem Volumen von ca. 5 l, die mit einem zu messenden Gas bei reduziertem Druck gespült wird /126-128/. Die Basislänge b zwischen den beiden Rückspiegeln, R & R' und dem Feldspiegel, F, beträgt 62.5 cm. Der kollimierte Laserstrahl wird über einen Zwischenfokus knapp neben dem Feldspiegel, F, in die Zelle eingekoppelt und leuchtet den unteren Rückspiegel, R, aus. In wechselnder Abfolge wird der Zwischenfokus nun von den Rückspiegeln R,R' auf dem Feldspiegel, F, abgebildet. Das System wird so justiert, daß die entstehenden Bilder auf dem Feldspiegel in zwei voneinander getrennten Zeilen angeordnet sind. Der fortlaufende Abbildungsvorgang findet erst dann seinen Abschluß, wenn das letzte Bild der unteren Zeile knapp außerhalb des Feldspiegels liegt und der Laserstrahl die Zelle dort verläßt. Für einen Durchgang des Laserstrahls von F-R-F-R'-F ergibt sich eine Absorptionslänge von $4 \cdot b = 2.5$ m bei der gegebenen Basislänge b . Bei 40 Durchgängen (160 Reflektionen) beträgt die gesamte Absorptionsweglänge im Gas dann 100 m. Die Transmission der Zelle beträgt dann etwa 4 Prozent, bei einer Spiegelreflektivität von 98 Prozent. Die Transmission läßt sich bei gegebener Reflektivität der Spiegel auf Kosten der Absorptionsweglänge verbessern. Nach dem Austritt aus der White-Zelle wird über die Auskoppeloptik wieder ein Parallelstrahl von 15 mm Durchmesser erzeugt, der in Achse mit dem eintretenden Strahl verläuft. In der Ein- und Auskoppeloptik befinden sich zwei Klappspiegel, FM, mit denen die White-Zelle bei Bedarf aus dem Strahlengang genommen werden kann.

Das letzte optische Modul, C, trägt den Detektor zum Nachweis der transmittierten Intensität. Wie der Laser und alle Detektoren ist auch dieser auf einem XYZ-Verschiebetisch im

Fokus eines außeraxialen Parabolspiegels montiert. Bei Bedarf kann über einen BaF_2 -Strahlteiler, BS, ein Teil des Strahls zur Analyse des Laserspektrums mit einem konfokalen Fabry-Perot-Etalon (IR-25, Burleigh) in Kombination mit einem photokonduktiven IR-Detektor (HCT-70, Infrared Associates) benutzt werden. Das Fabry-Perot-Interferometer /129/ mit einem freien Spektralbereich, FSR, von 3 GHz und einer Finesse von 125 im Wellenlängenbereich von 5.9-6.6 μm ermöglicht die Beobachtung von Seitenbanden zur Bestimmung der Modulationsindizes M und β der Amplituden- und Frequenzmodulation, sowie die Messung der Abstimmraten $\partial\nu/\partial T$, $\partial\nu/\partial I$ des Lasers in Abhängigkeit von Temperatur und Strom. Es ist auch eine Analyse der Modenstruktur und der Stabilität der Stromversorgung möglich. Weiterhin werden in diesem optischen Zweig Leistungsmessungen mit einem pyroelektrischen Leistungsmeßgerät (RS-5900, Laser Precision Corp.) und Wellenlängenbestimmungen mit einem 1/4 m Monochromator (Jarrel-Ash) durchgeführt.

3.2.2. Der Laserdewar

Zwei Kühlungskonzepte standen bei der Entwicklung des Laserkühlkopfes zur Auswahl : Stirlingkühler mit geschlossenem Heliumkreislauf oder ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Dewar. Aus Gewichtsgründen und wegen den nicht unerheblichen Störungen durch den Kompressor ("piston noise") fiel die Entscheidung zu Gunsten der Dewar-Version aus.

Die Anforderungen für die Konstruktion ergeben sich im wesentlichen durch die Eigenschaften der verwendeten Bleisalz Diodenlaser. Durch die notwendige Arbeitstemperatur von unter 100 K bietet sich die Kühlung mit flüssigem Stickstoff an. Dadurch läßt sich ein Temperaturbereich von 77 K bis etwa 100 Kelvin realisieren. Durch Pumpen am Reservoir des flüssigen

Stickstoffes und der dadurch bedingten Reduktion des Gleichgewichts-Druckes läßt sich dieser Bereich nach unten noch um gut 10 K erweitern.

Ein Aspekt für die Konzeption war die Standzeit des Dewars, die unter Arbeitsbedingungen mindestens 16 Stunden betragen sollte um ein Aufwärmen über Nacht zu verhindern. Um die Qualität des Vakuums, das als thermische Isolation wirkt, über längere Zeit hinweg zu sichern, wurde auf dem Kühlfinger im Dewar ein Molekularsieb /130/ angebracht. Zur Reduzierung der Strahlungsverluste wurde der im Vakuum des Dewarunterbaus befindliche Laser mit einem Strahlungsschild umgeben, sowie die Dewar-Innenwände mit Superisolationsfolie (Cryophysics) ausgekleidet. Die Gesamtanordnung im Dewar-Unterteil ist in Abb. 3.2 dargestellt. Das Austrittsfenster für die Laserstrahlung aus BaF_2 ist leicht verkippt um optische Rückkopplung in den Laserkristall zu vermeiden. Über einen XYZ-Tisch wird der Laser mit Hilfe des HeNe-Lasers in den Fokus des außeraxialen Parabolspiegels gebracht und über eine Spiegeltreppe auf die Höhe der Einkoppeloptik der White-Zelle (81 mm) justiert.

Die Temperaturabhängigkeit der Laserwellenlänge erfordert eine aktive Temperaturstabilisierung /131/ auf ca. 0,1 mK. Dazu ist der Laser auf einem Kupferblock montiert und über eine Kapton-Folie, die als Wärmewiderstand dient, am Dewar-Kühlfinger befestigt. Als Ist-Wertgeber für die Temperatur dienen zwei geeichte Si-Dioden, die neben dem Laser angebracht sind. Als Heizelemente sind 3 Widerstände (PT-100) im Kupferblock versenkt. Um bei hohen Temperaturen eine Verkürzung der Standzeit durch Heizen zu vermeiden, wird der Temperaturbereich des Laserkopfes über den Kapton-Wärmewiderstand zunächst grob eingestellt. Die Laserbetriebstemperatur wird dann über eine kleine Gegenheizung feingeregelt.

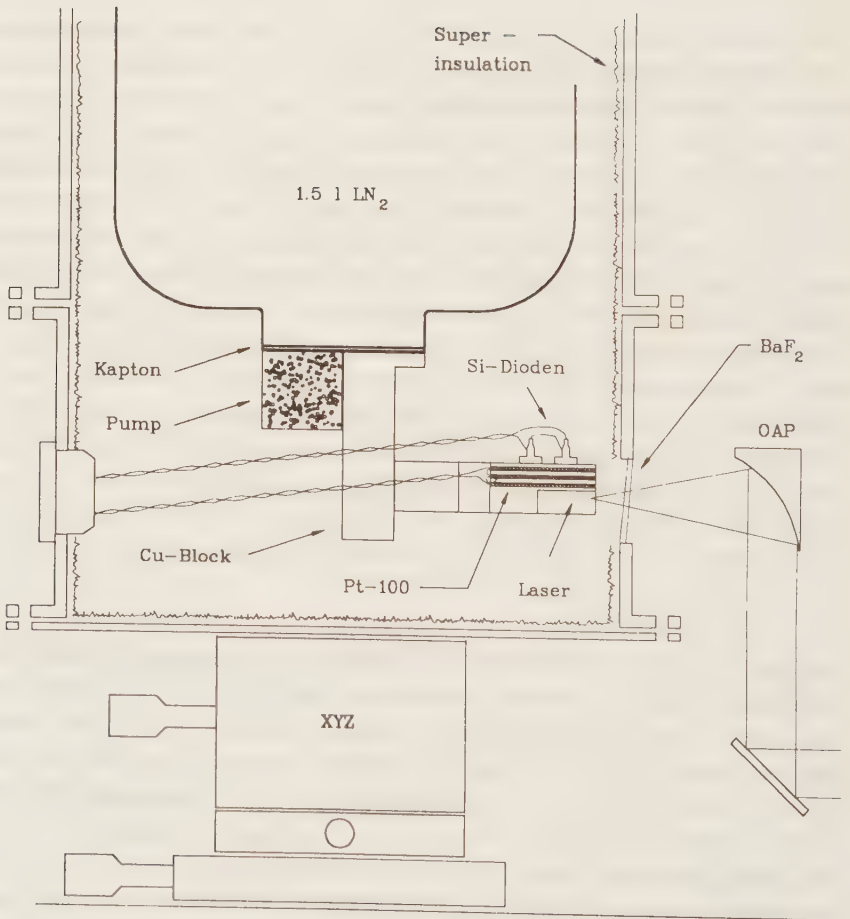


Abb. 3.2 : Dewarunterteil mit Laserhalter

3.3. Elektronik und HF-Teil

Die Analogelektronik besteht aus 3 wesentlichen Funktionseinheiten, die nachfolgend im Detail beschrieben werden. Es sind die Versorgungs- und Überwachungsmodule für den Laser (Abb. 3.3) und die Komponenten des Hochfrequenzteils, bei denen zwischen den Elementen für die Modulation des Lasers und den Bauteilen zur phasensensitiven Detektion unterschieden wird.

3.3.1. Temperaturregelung und Laserstromversorgung

Wie oben bereits erwähnt muß die Temperatur auf etwa 0,1 mK stabilisiert werden. Zur Regelung wird ein "Cryogenic Temperature System", CTS, (SP-5720, Spectra Physics) verwendet. Im wesentlichen wird über eine 10 μ A Konstantstromquelle und eine Vierleiterschaltung, zur Beseitigung der Verluste durch Leitungswiderstände, der Spannungsabfall an zwei in Serie geschalteten Siliziumdioden auf dem Laserkühlkopf gemessen. Durch Vergleich des gemessenen Ist-Wertes mit dem eingestellten Soll-Wert der Temperatur wird eine Stellgröße generiert die über eine Leistungsendstufe die Heizwiderstände steuert. Die dabei maximal mögliche Heizleistung beträgt etwa 8 W, so daß bei einer Temperatur des Kühlreservoirs von etwa 77 K, bei gegebener Kapton-Folie, ein Temperaturbereich bis etwa 100 K erreicht werden kann. Bei geeigneter Einstellung des Regelkreises wird eine Temperaturstabilisierung auf 0,1 mK erreicht. Experimentell zeigen sich dennoch langsame, tageszeitliche Schwankungen, die hauptsächlich auf eine Drift des eingestellten Soll-Wertes zurückzuführen sind. Um diese zu korrigieren, muß der Soll-Wert im Laufe des Tages nachgestellt werden. Dies wird von einer später zu besprechenden "line-locking"-Prozedur mit Hilfe eines Prozeßrechners über eine Schnittstelle (Unisearch) bewerkstelligt.

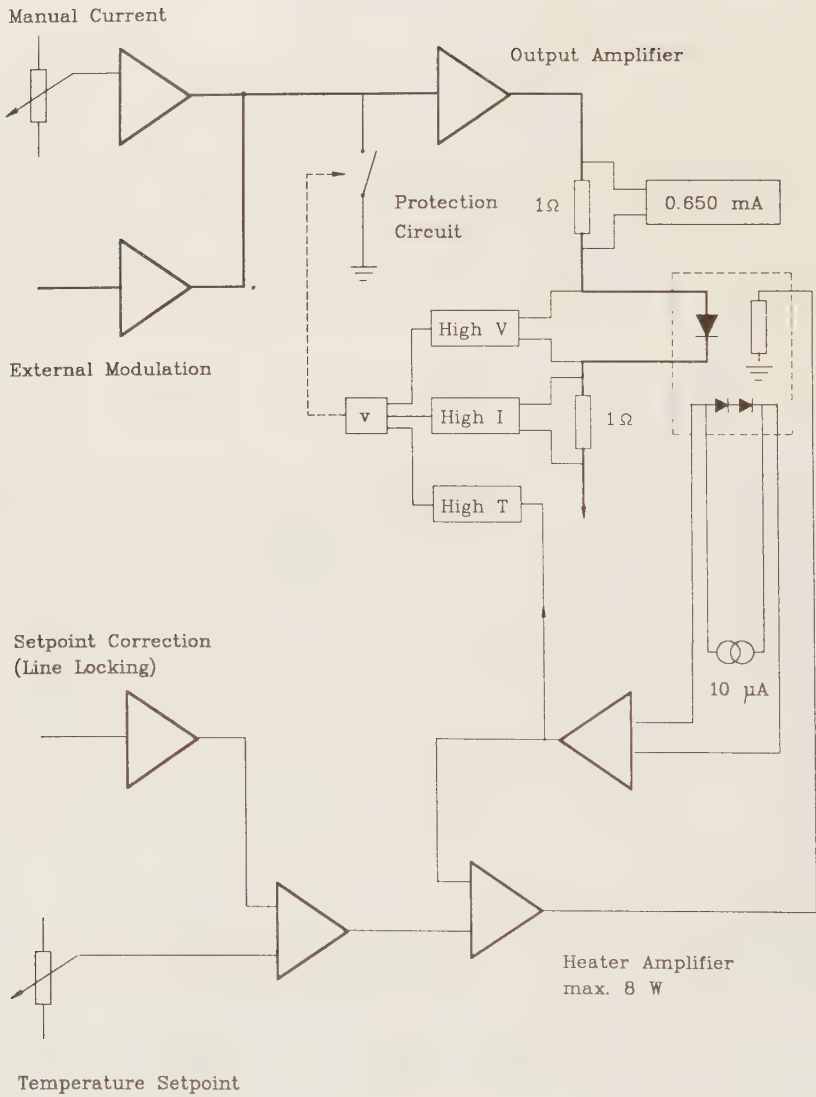


Abb. 3.3 : Funktionsplan von Stromversorgung und Temperatur-Regelung

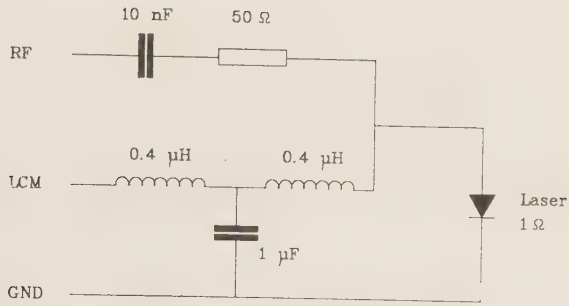
Die Emissionswellenlänge der Bleisalz-Laser hängt sowohl von der Temperatur, als auch vom Injektionsstrom ab. Daher ist die Qualität der Laserstromversorgung von entscheidender Bedeutung. Das verwendete Laser Control Module, LCM, (SP-5820, Spectra Physics) stellt den DC-Strom zur Einstellung des Laserarbeitspunktes sowie eine interne oder externe Modulationsmöglichkeit mit einer Strom-Rampe zum Durchstimmen des Lasers zur Verfügung. Bei ersten Messungen mit dem Fabry-Perot-Interferometer wurde eine Linienbreite von über 100 MHz gemessen. Diese Verbreiterung war auf den zu hohen Rauschpegel, 50 Hz Brummen und mehrere höherfrequente Störkomponenten in der Stromversorgung zurückzuführen, da sich Injektionsstromschwankungen direkt in Frequenzänderungen umsetzen. Um die Linienbreite zu verringern wurden zunächst alle Geräte sorgfältig geerdet. Als weitere Störquellen konnten die Multiplexerfrequenz des Displays und die Taktfrequenz des DC-DC Wandlers im CTS identifiziert werden. Durch geeignete Abschirmmaßnahmen und mit Filtern, sowie einer teilweisen Neuverlegung von Leitungen konnte die Linienbreite auf weniger als 30 MHz (Auflösung des Fabry-Perot-Interferometers) reduziert werden. Eine weitere Aufgabe des Netzgerätes besteht in der Sicherung des Lasers. Hierzu sind eine einstellbare Strombegrenzung ("High I") und eine vom Temperaturregelsystem gesteuerte Abschaltung ("High T") bei Temperaturen über 100 K vorgesehen. Mit letzterem wird sichergestellt, daß beim Aufwärmen des Dewars der Laser abgeschaltet wird, um seine Zerstörung zu vermeiden.

3.3.2. Modulation

Die Hochfrequenzmodulation des Lasers erfordert eine Mischung von DC- und Rampenstrom, die vom LCM generiert werden, mit der Hochfrequenz im Bereich von etwa 100 MHz. Ein speziell

die Modulation entwickeltes Bias-T dient dazu, daß sich die Stromversorgung und der RF-Generator nicht gegenseitig beeinflussen. Zudem müssen die Impedanzen im HF-Teil auf 50 Ohm und im Stromversorgungsteil auf 1 Ohm angepasst werden. Abb. 3.4 zeigt das benutzte Bias-T, sowie die berechneten Übertragungsfunktionen. Der Verlauf der Übertragungsfunktion von der RF-Quelle zum Laser zeigt einen linearen Frequenzverlauf oberhalb von etwa 50 MHz. Die Kennlinie für die Stromversorgung des Lasers weist eine Übertragungsbandbreite von etwa 20 kHz auf, die für die Übertragung einer Rampenfrequenz von etwa 1 kHz ausreicht. Aufgrund der stromabhängigen Impedanz des Lasers treten Reflektionen durch Impedanzfehlanpassung auf, die zu einer Abschwächung der zu übertragenden Hochfrequenz von etwa 17 dB führen. Ein alternatives Konzept bei festgelegter Modulationsfrequenz könnte z.B. durch Verwendung eines geeigneten Impedanztransformators realisiert werden.

Als Quelle für die Hochfrequenz dient für die Laboruntersuchungen ein SMG der Firma Rohde & Schwarz mit einem Frequenzbereich von 100 kHz bis 1 GHz und einer Auflösung von 1 Hz. Die maximale RF-Ausgangsleistung beträgt 16 dBm bei einem SSB-Phasenrauschen von -140 dBc bei einer Arbeitsfrequenz von 100 MHz (20 kHz Offset, 1 Hz Bandbreite). Über einen Richtkoppler (ZDC 10-1, Mini Circuits) werden -10 dB der verfügbaren Leistung ausgekoppelt und über einen rechnergesteuerten, variablen Abschwächer (50P-172, JFW) zur Einstellung des Modulationsindex β dem Laser über das Bias-T zugeführt.



Frequency Response

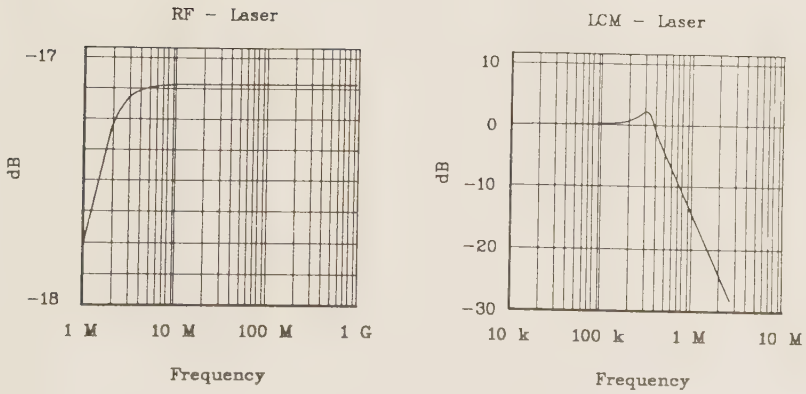


Abb. 3.4 : Dimensionierung und Frequenzgang des Bias-T

3.3.3. Phasensensitive Detektion

Der Schaltplan des HF-Teils mit den Komponenten zur Modulation und Detektion ist in Abb. 3.5 gezeigt. Da es sich um ein 2 Strahlensystem handelt, sind zwei identische Kanäle vorhanden. Der weitaus größte Teil der verfügbaren HF-Leistung wird für die phasensensitive Detektion der Detektorsignale im Referenz- und Spurengaszweig benötigt. Daher wird die HF nach dem Richtkoppler in einem Leistungsteiler (ZSC-2, Mini Circuits) auf die beiden identischen Zweige verteilt und über je einen digitalen, rechnersteuerbaren Phasenschieber (PHS-5700, MTS) den LO-Eingängen (local oscillator) der Mischer (ZAD-1, Mini Circuits) zugeführt. Über diese Phasenschieber kann die Phase mit einer Auflösung von 2.8° über einen Bereich von 0 bis 360° variiert werden.

Die von den photovoltaischen HgCd-HgTe-Detektoren (Société Anonyme de Telecommunication) mit einer biasabhängigen Bandbreite von 200-300 MHz kommende RF wird über breitbandige Hochfrequenzverstärker (IR 500, Société Anonyme de Telecommunication) um 60 dB verstärkt. Die -3 dB Bandbreite des Verstärkers beträgt 5..500 MHz. Um die Detektoren auf optimales Signal-zu-Rausch-Verhältnis einstellen zu können, sind separate, variable Bias-Versorgungen aufgebaut worden. Eine anschließende Hochpassfilterung (BHP-50, Mini Circuits) dient der Reduktion niederfrequenter Rauschanteile. Die derart gefilterte RF wird den RF Eingängen der Mischer zugeführt. Die beiden Mischereingänge können über Richtkoppler mit einem HF-Millivoltmeter (URV 5, Rohde & Schwarz) überwacht werden, um zum einen den minimalen LO Pegel von +7 dBm zu garantieren, als auch um sicherzustellen, daß der RF-Eingang nicht übersteuert wird und der Pegel weit genug unter dem -1 dB Kompressionspunkt /66/ des verwendeten RF-Mischers (+1 dBm) liegt.

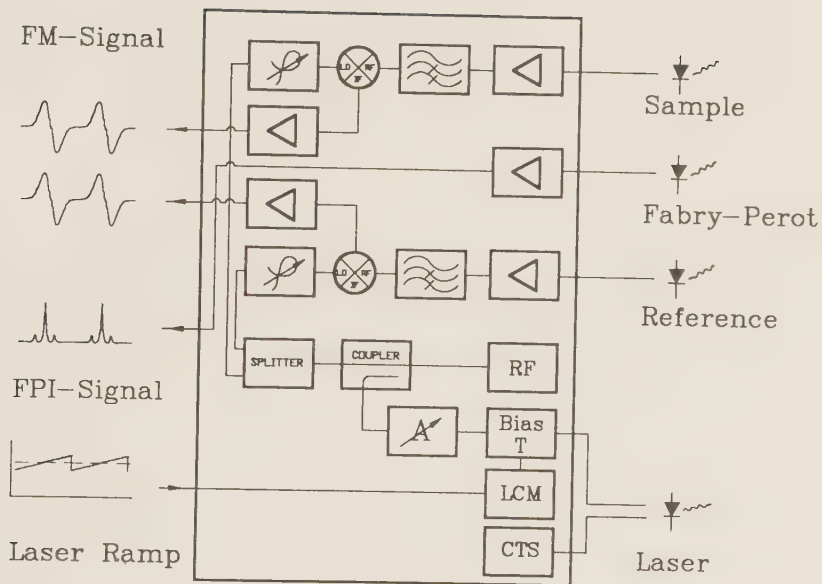


Abb. 3.5 : HF-Einheit mit Modulationsteil und den beiden Detektionskanälen.

Dadurch ist garantiert, daß man sich im linearen Bereich des Mischers befindet und die Signale nicht verfälscht werden. Die "Double Balanced" Mischer arbeiten als Phasendetektoren /66/ und liefern am IF-Ausgang (intermediate frequency) einen DC-Pegel der der Phasenverschiebung zwischen LO- und RF-Eingang, sowie zu Amplitudenänderungen im RF-Zweig proportional ist. Dieses DC Signal wird in einem PMPA (Post-Mixer-Pre-Amplifier) nochmals um 40 dB verstärkt, durch einen 500 kHz Tiefpassfilter in der Bandbreite begrenzt und anschließend dem Datenverarbeitungssystem zugeführt.

Das Signal des photokonduktiven IR-Detektors (HCT-70, Infra-red Associates) im Fabry-Perot-Zweig wird über einen 40 dB Vorverstärker mit integriertem Bias-T für optimales Signal-zu-Rausch-Verhältnis zur Analyse in ein Digital Oszilloskop (2430A, Tektronix) mit Rechneranschluß über IEEE Schnittstelle gegeben.

3.4. Gaslaufplan und Kalibriersystem

Zur Herstellung definierter Gaskonzentrationen im Durchfluß /132/ in der White-Zelle wird eine Eichanlage benötigt. Um während einer Messung Eichspektren, Nullspektren und Gaspektren aufnehmen zu können wird ein rechnergesteuertes Gaslaufsystem eingesetzt. Die Komponenten werden im folgenden erläutert und sind in Abb. 3.6 dargestellt.

3.4.1. Das Gasführungssystem

Zur Vermeidung der Druckverbreiterung der Spektrallinien muß in der White-Zelle mit reduziertem Druck bei unter 20 mbar gearbeitet werden. Zwischen dem Ausgang der White-Zelle und einer Drehschieberpumpe mit einer Leistung von $15 \text{ m}^3/\text{h}$ ist ein Druckregelkreis angebracht. Dieser besteht aus einem Absolutdruckaufnehmer (222B, MKS Baratron) mit 100 mbar Vollausschlag an der White-Zelle. Er liefert den Ist-Wert für den Druckregler (252A, MKS), welcher mit Hilfe eines Flatterventils (253A, MKS) den eingestellten Soll-Wert des Druckes ausregelt. Ein Teflon-Nadelventil am Gaseinlaß der Multirefleksionszelle dient der Durchflußbegrenzung für den Regelkreis. Bei einer Pumpleistung von $15 \text{ m}^3/\text{h}$ ($4,16 \text{ l/sec}$) wird das Zellenvolumen etwa einmal pro Sekunde ausgetauscht und bei einem Druck von 20 mbar in der Zelle ergibt sich bei Umrechnung auf Standardbedingungen ein Fluß, V_{wz} , von 4.93 l/min (STP).

Bei einer Messung sind drei Zyklen zu unterscheiden. Während der Messung von Untergrundspektren wird synthetische Luft aus der Gasflasche über ein Reduzierventil mit leichtem Überdruck in die Hauptansaugleitung gegeben. Der Durchfluß der Nullluft wird so eingestellt, daß an der Probenluft-Ansaugleitung ein

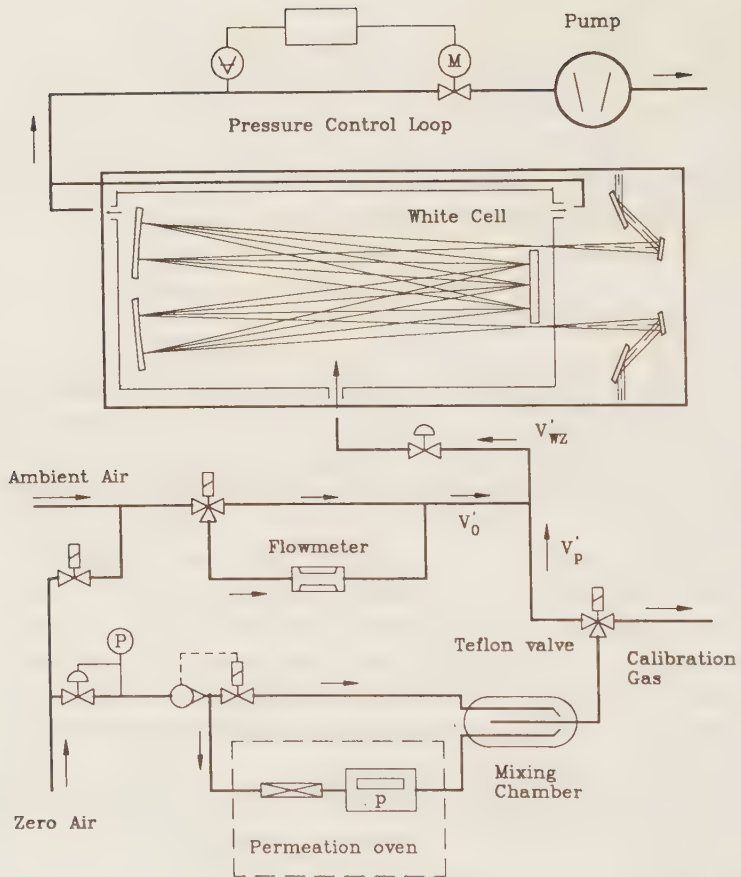


Abb. 3.6 : Gaslaufplan und Kalibrierung mit Permeations-system.

kleiner Nullluft-Überschuß abbläst. Wahlweise kann ein Massendurchflußmesser (FM360, ASM) über ein Dreiwege-Teflonventil in den Gas-Strom, V_0' , geschaltet werden, um den Luft-Durchfluß zu überprüfen. Beim nachfolgenden Eichzyklus wird die Permeationsanlage über ein zweites Dreiwege-Teflon-Ventil zum Nullgasstrom zugeschaltet. Dabei wird das Eichgas zusätzlich entsprechend den Durchflüssen im Permeations-system, V_p' , und in der Hauptansaugleitung, V_0' , verdünnt, wobei $V_0' = V_{wz}' - V_p'$. Es ergibt sich

$$M_{wz}(\text{STP}) = \frac{p \cdot V_m}{m \cdot (V_0' + V_p')} , \quad (3.1)$$

wobei p die Permeationsrate [Masse/Zeit], V_m das Molvolumen und m das Molekulargewicht ist. Mit einer Eichgenauigkeit von 3% für jeden der beiden Flow-Controller und von ca. 5% für die gravimetrische Bestimmung der Permeationsrate, p , beträgt die Unsicherheit des Mischungs-Verhältnisses der Eichung ca. $\sqrt{(3^2 + 3^2 + 5^2)} = 6,5\%$. Sowohl die Teflon-Magnetventile, als auch die Massendurchflußmesser und der Druckmeßkopf sind über die Datenerfassungshardware mit dem Prozeßrechner verbunden, so daß eine vollautomatische Steuerung möglich ist.

3.4.2. Die Permeationsanlage

Eichgasgemische werden mit einer Permeationsanlage (UPK) erzeugt. Das Kernstück der Anlage ist ein Wafer oder ein Permeationsrohr, das mit dem zu eichenden Gas unter Druck gefüllt ist. Durch Diffusion wird eine konstante Gasmenge durch die Wand des Permetionsrohres abgegeben. Auf dem Markt erhältliche Wafer und Rohre sind mit Permeationsraten von 20-2000 ng/min erhältlich (Dynacal) und können über Präzissionswaagen geeicht werden. Auf Grund der starken

Temperaturabhängigkeit der Permeationsrate, $p(T)$, werden die Wafer in einem Ofen bei typisch 30°C temperaturstabilisiert. Synthetische Luft aus der Flasche wird mit einem Flowmeter gemessen und in einen Haupt- und einen Nebenzweig aufgetrennt. Um das Temperaturgleichgewicht im Permeationsofen nicht zu stören, wird der Durchfluß in dem Nebenzweig mit einer Kapillare auf etwa 10 ml/min begrenzt. Mit einem Massendurchflussregler (FC360, ASM) wird die Summe der Flüsse im Haupt- und Nebenzweig der synthetischen Luft, V_p' , eingestellt und damit das Mischungsverhältnis, M_p , in der Mischkammer des Permeationssystem festgelegt. Es ergibt sich $M_p = p / V_p'$ in ng/ml. Bei einem typischen Wafer mit einer Permeationsrate, p , von 600 ng/min und einem Fluß, V_p' , von 1000 ml/min ergibt sich eine Konzentration von $0.6 \mu\text{g/l}$. Unter Standardbedingungen (STP) mit $T = 273 \text{ K}$ und $p = 1013 \text{ mbar}$ ergibt sich für NO_2 mit einem Molekulargewicht, m , von 46 g/mol und dem Molvolumen, V_m , von 22.4 l/mol ein Mischungsverhältnis von

$$M_p(\text{STP}) = \frac{p \cdot V_m}{m \cdot V_p'} = 292 \text{ ppb} \quad (3.2)$$

am Ausgang der Mischkammer. Durch Variation des Durchflusses, V_p' , läßt sich die Konzentration am Ausgang der Mischkammer um etwa eine Größenordnung ändern.

3.5. Datenerfassung, Steuerung und Software

Das Datenverarbeitungssystem hat unter der Kontrolle der Prozeß-Software mehrere Aufgaben zu erfüllen. Dies sind : Signalgenerierung (Erzeugung der Laserrampe), Datenaufnahme, Analyse und graphische Darstellung der Spektren, die Berechnung der Konzentrationen sowie die Steuerung von Schalt- und Regelvorgängen. Eine schematische Übersicht des Datenerfassungssystems zeigt Abb. 3.7.

3.5.1. Das Transientenrekorderkonzept

Die Verwendung hoher Modulationsfrequenzen ermöglicht Rampenfrequenzen von mehr als 1 kHz für die Durchstimmung des Lasers. Für die Datenerfassung heißt dies, daß hohe Abtastraten (etwa 100 kHz) notwendig sind. Dies war ein wichtiges Leistungskriterium für die Datenerfassungshardware. Um den Prozeßrechner (XT 286, IBM) zugunsten der Analyse- und Displayzeit von einer permanenten Datenabfrage zu entlasten wurde ein System auf der Basis eines externen Transientenrecorders (Microlink) entwickelt. Das System besteht aus einer programmierbaren Zeitbasis (TB), je einem Analog-Digital-Converter, ADC, (CH-12) für den Mess- und den Referenzkanal sowie einem Digital-Analog-Wandler, DAC, (SY-12) für die Rampenspannung zur Steuerung des Lasers. Sowohl den ADC's als auch dem DAC ist ein CMOS-Speicher nach- bzw. vorgeschaltet, in dem die Wandlerwerte abgelegt werden. Die verwendeten 12-Bit-Wandler haben eine Auflösung von $1/4096$ des vollen Meßbereiches. Dieser ist in Schritten von 250 mV bis 10 V Vollausschlag programmierbar. Alle Komponenten befinden sich als modulare Einschübe in einem 19"-Gehäuse mit Netzgerät und IEEE-Schnittstelle und sind über einen IEEE-Bus mit dem Prozeßrechner verbunden.

IEEE
Bus

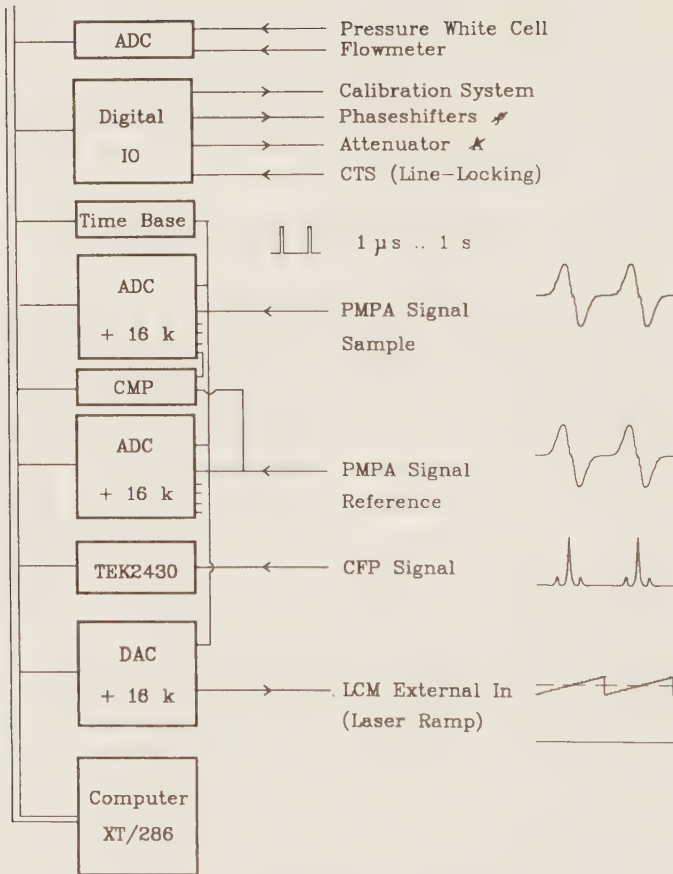


Abb. 3.7 : Hardware zur Signalgenerierung und Datenerfassung

Zunächst wird eine im Prozeßrechner generierte digitalisierte Rampe erzeugt, die im Speicher des DAC-Moduls abgelegt wird. Bei einer angewählten Speichertiefe, s , von z.B. 4096 Byte können n_r Rampen mit 4096, 2048, 1024, 512, 256, 128 oder 64 Kanälen, k , abgespeichert werden, wobei für die Zahl der Rampen im Speicher gilt $n_r = s/k$. Je nach benötigter Kanalzahl (Auflösung) und Mittelungszahl kann das System dynamisch umkonfiguriert werden. Über den IEEE-Bus wird die programmierbare Zeitbasis auf eine Taktfrequenz, f_c , zwischen 1 Hz und 125 kHz gesetzt. Durch einen Software-Trigger werden entsprechend der Speichertiefe genau s Takt-Impulse auf die ADC's und den DAC gegeben. Beginnend mit einem "Reset" des Adressendecoders auf das erste Datenwort im Speicher wird die digitale Rampe durch sequentielles Inkrementieren der Adresse in eine Analogrampe zur Laserabstimmung umgewandelt. Ein Tiefpass-Filter hinter dem DAC sorgt für eine Glättung des Signals. Mit jedem Taktimpuls der Zeitbasis werden gleichzeitig die beiden FM-Signale am PMPA-Ausgang des Mess- und Referenzkanals in den zugeordneten ADC's digitalisiert und in sequentieller Form in getrennten Speichern abgelegt. Nach s Taktimpulsen liegt eine Systemantwort in Form der FM-Signale vor und es sind n_r Rampen mit der Frequenz f_c/k und k Kanälen auf den externen Modulationseingang des Laser-Control-Moduls, LCM, gegeben worden. Nach einer Messzeit $T = s/f_c$ stehen $2 \cdot n_r$ FM-Spektren (Mess- und Referenzspektrum) zur Mittelung und Auswertung zur Verfügung. Bei einer Speichertiefe von 4096 Byte und einer Taktfrequenz von 100 kHz ergibt sich eine Messzeit von etwa 40 ms für die Aufnahme von 32 Spektren mit 128 Kanälen. Eine weitere Mittelung ist durch Erhöhung der Speichertiefe s oder durch wiederholtes Triggern und Datenauslesen leicht zu realisieren. Eine schematische Übersicht der Speicherstruktur ist in Abb. 3.8 dargestellt.

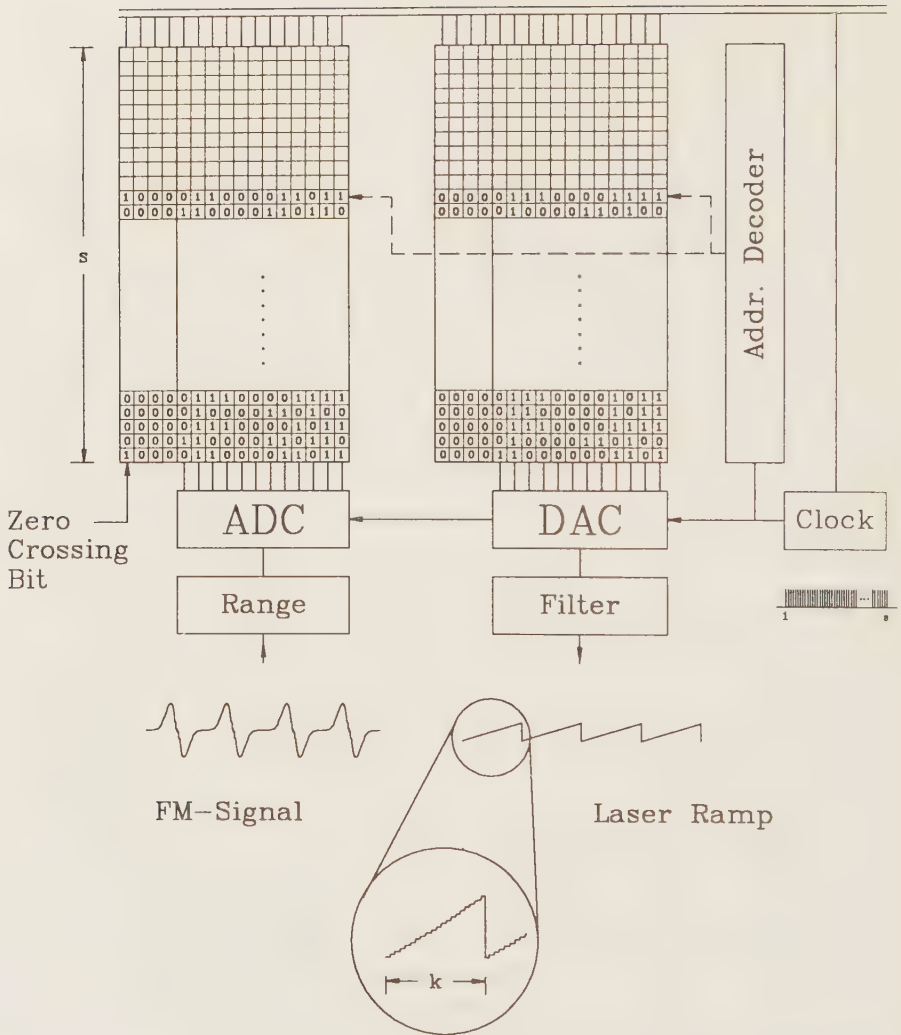


Abb. 3.8 : Konzept und Speicherbelegung der Daten-
erfassungsanlage

3.5.2. "Line-locking" und digitale Steuerung

Bei der Beschreibung des Temperaturreglers wurde bereits erwähnt, daß tageszeitliche Schwankungen der Temperatur-Soll-Wertes auftreten, die sich in einer langsamen Drift der Laserfrequenz äußern. Die Aufgabe der "line-locking-hardware" besteht darin, diese Drift zu detektieren und auszuregeln. Dazu wird der Nulldurchgang im FM-Referenzspektrum verwendet, das aufgrund der hohen Probengaskonzentration stabil ist und ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis hat. Bei gegebener Kanalzahl, k , der einzelnen Spektren findet unter kurzzeitigen, stabilen Bedingungen (mehrere Minuten) der Nulldurchgang des FM-Signals bei einem festen Kanal, k_0 , statt. Beim Auftreten einer Drift ändert sich die Kanalnummer um Δ Kanäle. Diese Drift wird gemessen und zum Ausregeln der Linie durch Variation des Soll-Wertes des Temperaturreglers verwendet (Abb. 3.9a-d).

Bei den verwendeten ADC's und DAC handelt es sich um 12-Bit-Wandler. Der nachgeschaltete Speicher hat eine Breite von 16 Bit. Die vier oberen Bits werden von den ADC's nicht benutzt und stehen zur Informationskodierung zur Verfügung. Ein Teil des Referenz-Signals wird auf einen Komparator CMP (Abb. 3.7) gegeben. Sowohl die Diskriminator-Schwelle als auch die Größe des Diskriminator-Fensters können softwaremäßig gesetzt werden. Der Komparator liefert bei jedem Nulldurchgang ein TTL-Signal. Dieser TTL-Pegel wird fest mit dem "most significant bit", MSB, (Bit 16) des Referenz-Speichers verdrahtet (Abb. 3.8). Über dieses Bit wird die Auswertesoftware in die Lage versetzt, den Nulldurchgang einwandfrei zu detektieren. Bei verrauschten Spektren wird durch Mittelung über gesetzte Bits der Nulldurchgang ermittelt. Mit diesem Verfahren werden langsame Driften des Lasers im Bereich einiger Linienbreiten ausgeregelt. Kurzfristige "scan-to-scan"-Driften können durch

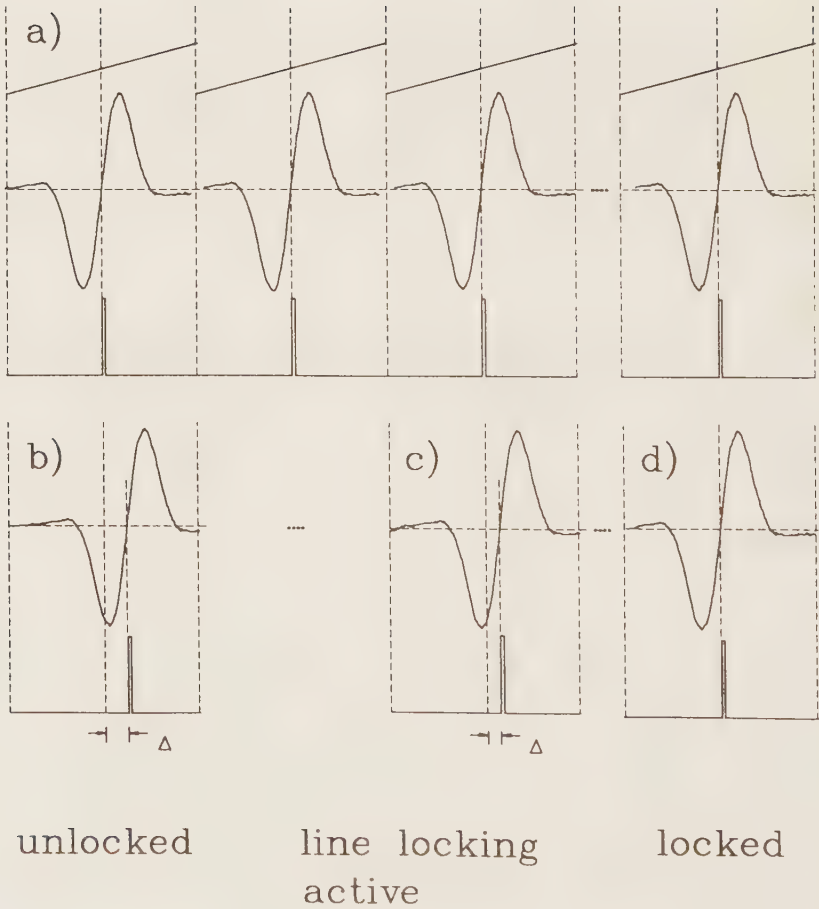


Abb. 3.9 : Funktionsweise der Line-Locking Hardware :
 (a) stabiler Zustand mit festem Nulldurchgang
 (b) Drift um Δ (c) Ausregelung durch Korrektur des Sollwertes und (d) ausgeregelter Zustand.

Zentrierung der Spektren und symmetrische, digitale Mittelung um den Nulldurchgang eliminiert werden. Zur Steuerung des Temperaturreglers, CTS, wird ein digitales Ausgabemodul (DO-8, Microlink) verwendet. Die optoentkoppelte Datenleitung D0 und zwei digitale Steuerleitungen (D1 Clock Data, D2 Data ready) sind für die Übergabe der Soll-Wert-Änderung an den Temperaturregler vorgesehen, um ein 16 Bit Wort seriell in ein Register des CTS zu übertragen. Abb. 3.10 zeigt die notwendige zeitliche Abfolge der einzelnen Pegel am Beispiel der Übermittlung der binären Zahl 00011001 01101111.

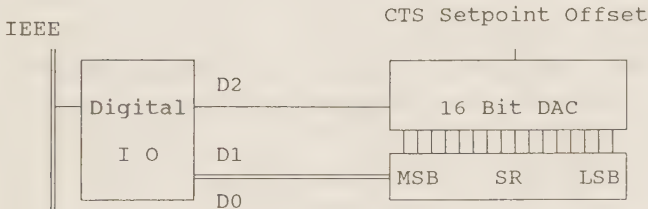
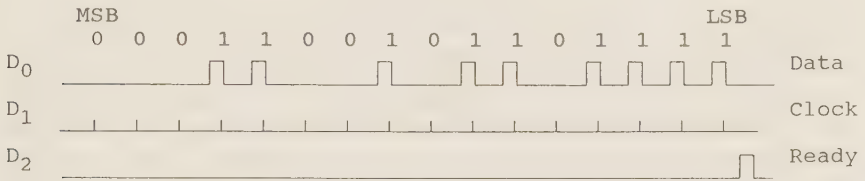


Abb. 3.10. : Zeitsteuerung bei der Übergabe des CTS Sollwert-offsets vom Schieberegister, SR, in den ADC.

Während ein Datenbit stabil anliegt, wird dieses über einen Taktimpuls in ein Schieberegister des CTS geschoben. Wird vom Prozeßrechner das "Ready"-Bit gesetzt, so werden die Daten vom Schieberegister in einen 16-Bit-ADC übergeben und liegen als analoge Offset-Korrektur des Soll-Wertes für den Temperatur-Regelkreis an.

Auch die HF-Einheit und die Kalibriereinheit werden über das IO- Modul gesteuert. Durch Setzen bestimmter Bitmuster kann über den programmierbaren HF-Abschwächer der Modulationsindex des frequenzmodulierten Laserstrahles vom Rechner aus eingestellt werden. Ebenso ist ein getrennter Phasenabgleich zur RAM Unterdrückung im Mess- und Referenzkanal über die digitalen Phasenschieber möglich (Abb. 3.11).

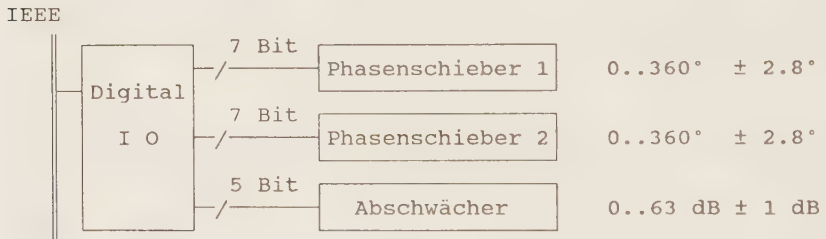


Abb. 3.11 : Digitale Steuerung der HF-Komponenten.

Die Umschaltung der Teflon-Magnetventile (12V, 0.5 A) für den Gasfluß in der Kalibriereinheit (Abb. 3.12) wird über eine Leistungsendstufe vom IO-Modul aus über TTL-Pegel gesteuert. Damit können nacheinander rechnergesteuerte, automatische Untergrundmessungen mit synthetischer Luft, Eichungen und Umluftanalysen durchgeführt werden.

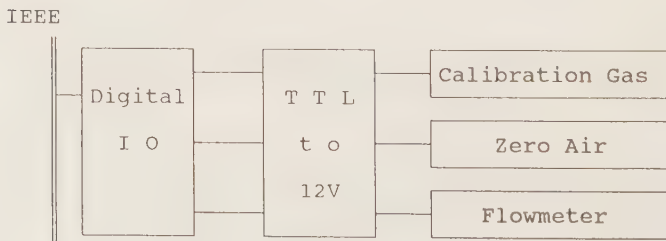


Abb. 3.12 : Digitale Steuerung der Teflon Ventile über eine Treiberstufe.

3.5.3. Prozeß- und Systemsteuerung

Die Aufgabe der Prozeßsoftware besteht zum einen darin, Meßwerte von der Datenerfassungs-Hardware zu übernehmen, zu verarbeiten und zu analysieren, zum anderen muß auf veränderte Bedingungen reagiert werden ("line-locking") und bestimmte Meßzyklen müssen gesteuert werden (Untergrund, Eichung und Messung). Der prinzipielle Programmablauf ist in Abb. 3.13 in einem Flußdiagramm dargestellt und wird im folgenden erläutert.

Nach Programmstart werden zunächst von einer Konfigurationsdatei die Systemparameter geladen. Durch diese sind z.B. die Adressen der Module, die Speichergröße, die Anzahl der Mittelungen und die Zeitzyklen für die Ventilsteuerung festgelegt. Alle Parameter sind in einem Menü editierbar. Nach der Initialisierung des IEEE-Busses und des Graphiksystems beginnt der eigentliche Meßzyklus.

Zunächst wird das "line-locking" überprüft und auf den Soll-Wert ausgeregelt. Die Subroutine "BACKGROUND" übernimmt die Einstellung der Ventile für eine Untergrundmessung (Abb. 3.12 : Flowmeter: Off; Kalibriergas: Off; Nullluft: On). Nach einer einstellbaren Verzögerungszeit wird über n Spektren gemittelt und das gewonnene Untergrundspektrum im Speicher abgelegt. In der folgenden Subroutine "CALIBRATION" werden die Ventile für die Eichung umgesetzt (Flowmeter: On; Kalibriergas On; Nullluft: On). Die bekannte Eichgas-Konzentration aus der Permeationsanlage wird nun mit der Nullluft verdünnt, und es ergibt sich in der White-Zelle ein definiertes Mischungsverhältnis für die zu untersuchende Substanz. Durch Differenzbildung zwischen den gemittelten FM-Signalen und dem zuvor aufgenommenen Untergrundspektrum wird ein bereinigtes Eichspektrum gewonnen, dessen Amplitude proportional zum Gas-

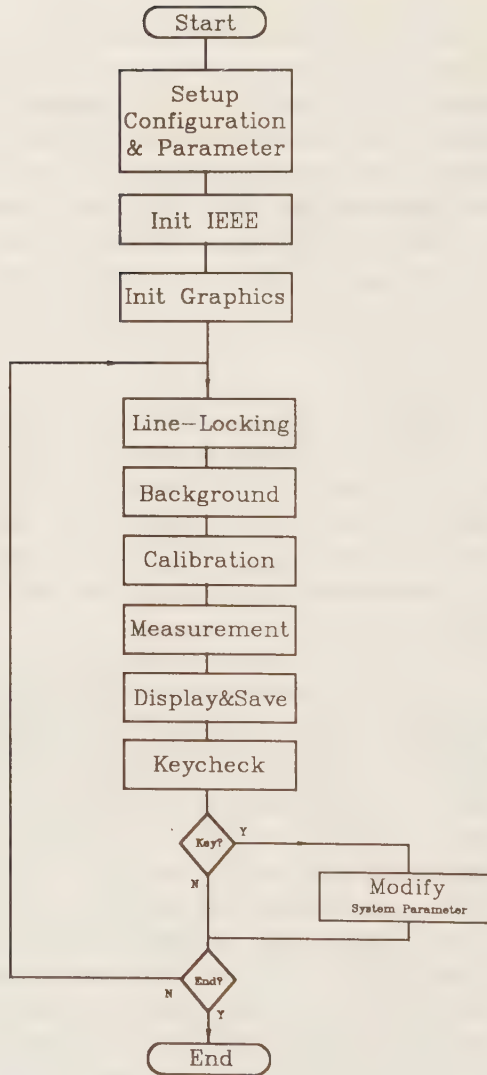


Abb. 3.13 : Flußdiagramm der Software zu Prozeßsteuerung

Mischungsverhältnis in der White-Zelle ist. Gesteuert von der Routine "MEASUREMENT" folgen, nach dieser "Einpunkteichung", eine einstellbare Anzahl von Messungen der Außenluft. Dazu werden zunächst die Ventile umgesetzt (Flowmeter: On; Kalibriergas: Off; Nullluft: Off) und nach einer Spülzeit wird mit der ersten Messung begonnen. Auch hier wird nach der Mittelung über n Spektren zunächst eine Bereinigung durch Subtraktion des Untergrundspektrums vorgenommen. Die Bestimmung der Konzentration geschieht durch Anfitzen des Meßspektrums an das Eichspektrum über eine lineare Regression $M_{\text{Meß}} = a \cdot M_{\text{Cal}}$. Aus der Steigung, a , (Verhältniss von Meß- zu Eichkonzentration) und dem Fehler, Δa , ergibt sich das Mischungsverhältnis des zu analysierenden Gases zu $M_{\text{Meß}} \pm \Delta M$. Während der Messung werden die gewonnenen Spektren "online" auf einen Graphikdisplay mit allen Systemparametern dargestellt. Nach einer einstellbaren Zahl von Messungen wird der Meßzyklus in Form einer Graphik dargestellt und die Ergebnisse abgespeichert. Über die Prozedur "KEYCHECK" wird geprüft, ob eine Tastatureingabe des Operators vorliegt, und diese, im Bedarfsfall, durch die Subroutine "MODIFY" bearbeitet. Dabei können alle Parameter dynamisch umgesetzt oder auf manuelle Steuerung umgeschaltet werden. Wird das Programm nicht unterbrochen oder abgebrochen beginnt der Meßzyklus "Untergrund-Eichung-Messung" von vorne.

Das enge Zusammenspiel von Soft- und Hardware bei der Meßdatenerfassung ist in seinem zeitlichen Ablauf in Abb. 3.14 dargestellt. Die reinen Softwareanteile, wie Mittelwertbildung, Datenanalyse und graphische Darstellung, sowie die Datenspeicherung hängen vom verwendeten Prozeßrechner ab und sind in Abb. 3.14 schattiert dargestellt. Im oberen Teil der Abb. 3.14 ist der zeitliche Verlauf der Messdatenaufnahme in expandierter Form dargestellt. Während der Messung (ACQ high)

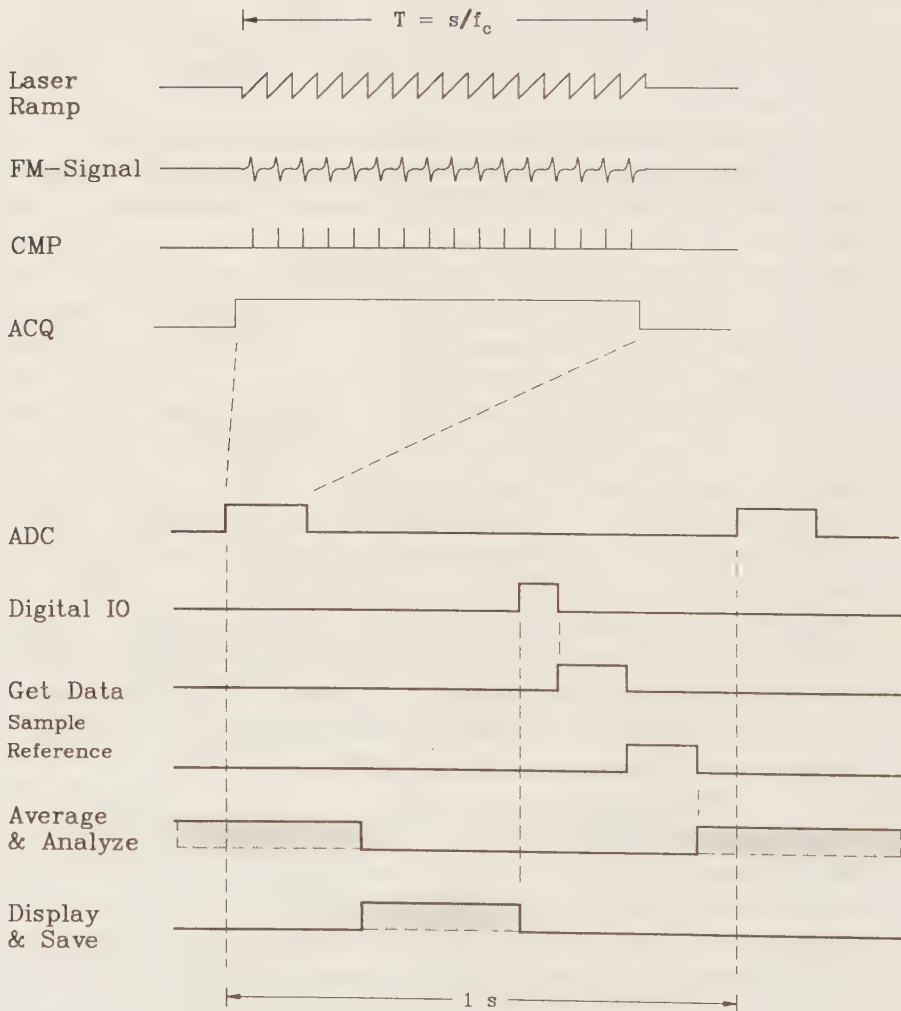


Abb. 3.14 : Zeitlicher Ablauf von Soft- und Hardwareprozessen

wird die Laser Rampe vom DAC generiert. Gleichzeitig werden die FM-Signale des Meß- und Referenzkanals, unabhängig von einem gerade im Rechner laufenden Prozeß, aufgezeichnet. Auch die für das "line-locking" notwendigen Signale des Diskriminators, CMP, sind dargestellt. Während der eigentliche Meßprozeß läuft (ADC, Analog to Digital Conversion), werden bereits vorher transferierte Daten im Rechner bearbeitet. Nach der graphischen Darstellung und Datensicherung wird z.B. durch das digitale Ausgabemodul, DO-8, das System von einer Untergrundmessung auf Eichung umgeschaltet. Anschließend werden die bereits anstehenden Daten aus den Speichern der Transienteneinschübe des Mess- und Referenzkanals in den Prozeßrechner übertragen. Nach Beendigung des Transfers wird die Datenerfassungshardware zur Aufnahme weiterer Spektren freigegeben. Dadurch ist ein gewisser Grad von "Paralell-Processing" möglich.

Die in Turbo Pascal geschriebene Software läuft zur Zeit auf einem IBM XT286 und erlaubt einen Datentransfer mit anschließender Auswertung von etwa 2×4 kByte/sec, so daß eine Begrenzung des "Duty-Cycles" der FM-Methode durch die Datenverarbeitungshardware bedingt ist. Dem kann aber durch erhöhten finanziellen Aufwand für schnellere Rechner (z.B. Intel 386'er Prozessoren mit 25 MHz Taktfrequenz) und optimierte Software abgeholfen werden.

Viertes Kapitel

FM Spektrometer : Funktionstests und Meßergebnisse

In diesem Kapitel wird über Funktionstests und Meßergebnisse an dem im letzten Kapitel beschriebenen FM Spektrometer berichtet. Bei den Funktionstests gilt es zunächst zu zeigen, daß die Rest-Amplituden-Modulation, RAM, durch geeignete Wahl der Detektionsphase am Mischer unterdrückt werden kann. Weiterhin werden zwei Methoden zur Bestimmung des FM Modulationsindex β des mit Hochfrequenz modulierten Laserstrahls beschrieben. Nach einer Untersuchung zur Bandbreiten- und Intensitätsabhängigkeit des Rauschens wird eine quantitative Messung breitbandiger FM-Signale gezeigt. Zum Nachweis der Quantenbegrenzung werden die zu erwartenden Signale unter der Annahme quantenlimitierter Bedingungen mit dem im ersten Kapitel beschriebenen FM-Formalismus berechnet. Ein anschließender Vergleich der gemessenen und berechneten Nachweisgrenzen zeigt, daß bei den gegebenen Bedingungen die erzielte Empfindlichkeit nur durch das fundamentale Schrot-rauschen limitiert, also quantenbegrenzt ist. In einer zusammenfassenden Diskussion werden die erzielten theoretischen und experimentellen Ergebnisse anschaulich dargestellt und mit den jüngsten Resultaten anderer FM-Gruppen sowie dem gegenwärtigen Stand der Technik bei der derivativen und "fast scan" Technik verglichen.

4.1. Funktionstests und Meßergebnisse

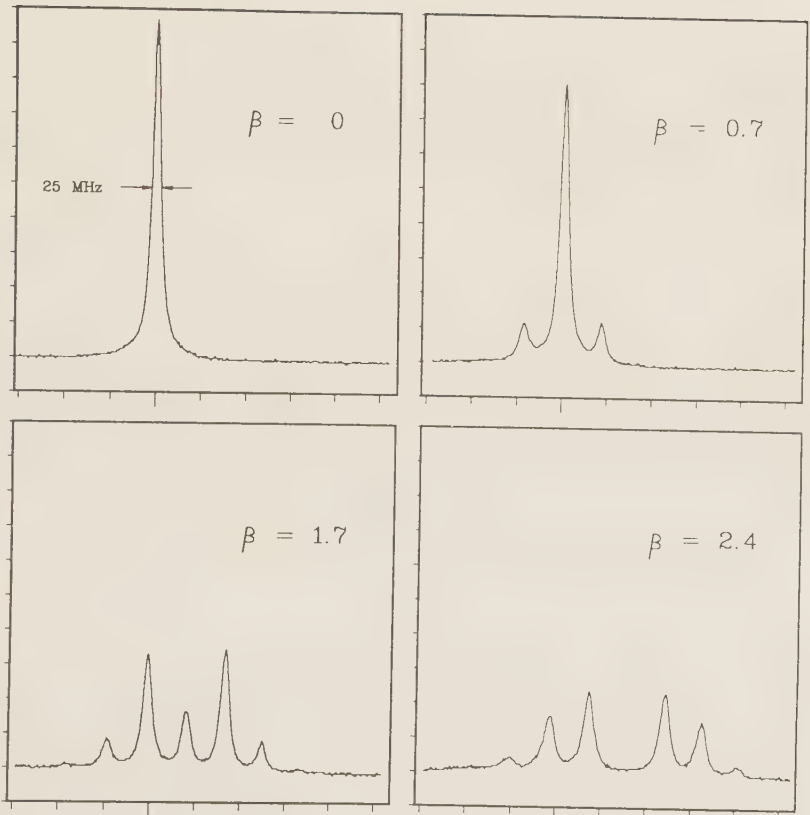
Wesentliche Voraussetzung für die empfindliche FM Spektroskopie ist ein "Single Mode" Laser mit möglichst hoher Ausgangsleistung. Die Moden-Struktur des verwendeten MBE-Bleisalz Diodenlasers wurde mit einem 1/4 m Monochromator (Jarrel Ash) als Funktion des Injektionsstroms und der Temperatur vermessen. Neben einer einmodigen Emission des Lasers in der Nähe der Laserschwelle bei etwa 240 mA und 85 K, konnte eine wesentlich stärkere Monomode-Emission bei einem Injektions-

strom von 950 mA bei einer Temperatur von 95 K gefunden werden. Unter diesen Bedingungen emittierte der Laser bei $6,25 \mu\text{m}$ im guten Übereinstimmung mit einem Maximum der Absorption der NO_2 -Absorptionsbande. Die nach der Absorptionszelle auf den HgCdTe-Detektor treffende Leistung von $1450 \mu\text{W}$ wurde mit einem pyroelektrischen Detektor mit interner elektrischer Kalibrierung (RS 5900, Laser Precision) gemessen. Der Meßwert stimmte bis auf wenige Prozent mit der aus dem Datenblatt des Herstellers übernommenen spektralen Empfindlichkeit des HgCdTe-Detektors überein. Bei dieser Leistung und bei Modulationsfrequenzen oberhalb von 100 MHz zeigte sich, daß das gemessene Rauschen nach der Detektion mit der Wurzel aus der Laserleistung variierte ($\propto \sqrt{P}$). Dies deutet darauf hin, daß das Schrotrauschen den dominierenden Beitrag zum Gesamtrauschen liefert /113/.

4.1.1. Bestimmung des Modulationsindex

Mit Gleichung 1.22 kann man die Abhängigkeit des Meßsignals vom FM-Index β berechnen. Dabei ergibt sich z.B. für den Signalanteil D ein Maximum für einen Wert von $\beta = 1,1$ (vgl. Abb. 1.14). Um diese Rechnungen zu überprüfen, muß der Modulationsindex, β , des frequenzmodulierten Laserstrahls bestimmt werden. Wie in der Nachrichtentechnik benutzt man dazu einen Spektrumanalysator, in diesem Falle ein durchstimmbares Fabry-Perot-Interferometer (Burleigh, Finesse 125, FSR 3 GHz). Einige gemessene Spektren mit ansteigendem FM-Modulationsindex β sind in Abb. 4.1 gezeigt.

Die beobachtete Linienbreite der Laseremission war durch die Auflösung des Fabry-Perot-Spektrometers limitiert und lag damit unter 25 MHz. Eine durch das Rauschen der Laserstromversorgung induzierte Linienverbreiterung konnte bis unter



100 MHz/Div , $\omega_m = 85$ MHz

Abb. 4.1 : Fabry-Perot Spektren eines Bleisalz Diodenlasers bei verschiedenem Modulationsgrad /133/.

die Auflösung des Fabry-Perot's reduziert werden, so daß die Seitenbanden gut aufgelöst werden können. Abb. 4.1 zeigt deutlich, daß ein Teil der zur Modulation verwendeten Hochfrequenz den Lasers aufheizt. Das äußert sich in der mit zunehmendem Modulationsindex, β , deutlich zu beobachtenden

Frequenzverschiebung. Bei einem Modulationsindex von $\beta = 2,4$ beobachtet man eine Auslöschung des Trägers ω_0 . Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Beschreibung der Amplitudenverteilung der Seitenbanden durch die Besselfunktionen, denn es gilt $J_0(2,4)=0$.

Ein weiteres interessantes Ergebnis dieser Messung ist die auffallende Symmetrie der Seitenbanden, was auf einen geringen Amplituden-Modulationsindex M schließen läßt. Wie in Kapitel 1 bereits erwähnt wurde, äußert sich ein AM-Beitrag zur Frequenzmodulation in einer Asymmetrie der Seitenbanden (Abb. 1.9b). Aus der gemessenen Asymmetrie der Fabry-Perot-Spektren ergibt sich ein AM/FM-Verhältniss, M/β , von weniger als 0,01. Ein derart niedriges AM/FM-Verhältnis ist eine Voraussetzung für empfindliche FM-Messungen, da sich nur ein geringer RAM-Offset gemäß der Beziehung 1.22 ergibt.

Da die Intensitätsverteilung der Seitenbanden durch die Besselfunktionen, $J_n^2(\beta)$, gegeben ist, läßt sich aus dem Verhältnis der Amplitude, $J_0^2(\beta)$, des Trägers bei ω_0 zu den Seitenbändern, $J_{\pm 1}^2(\beta)$, bei $\omega_0 \pm \omega_m$ der Modulationsindex, β , bestimmen. Trägt man $J_0^2(\beta)/J_1^2(\beta)$ über β auf (Abb. 4.2b), so kann man für ein gemessenes Träger-Seitenbandverhältnis (Abb. 4.2a) direkt den Modulationsindex, β , ablesen. Für die in Abb. 4.1 gezeigten Spektren wurde der Modulationsindex nach dieser Methode bestimmt. Da die Fabry-Perot-Justage im Infrarotbereich sehr aufwendig ist, erweist sich diese Methode als ungünstig für den Einsatz in einem Meßgerät. Daher wurde nach einer einfacheren Methode gesucht, die mit dieser direkten Messung verglichen wird.

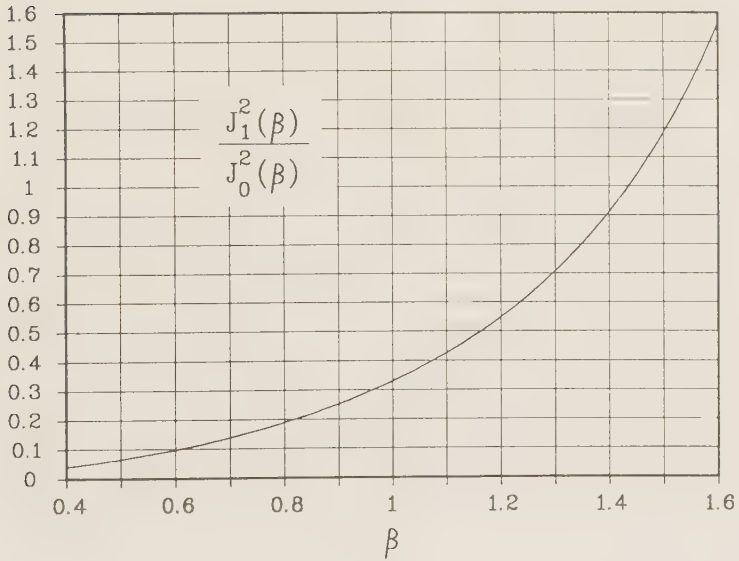
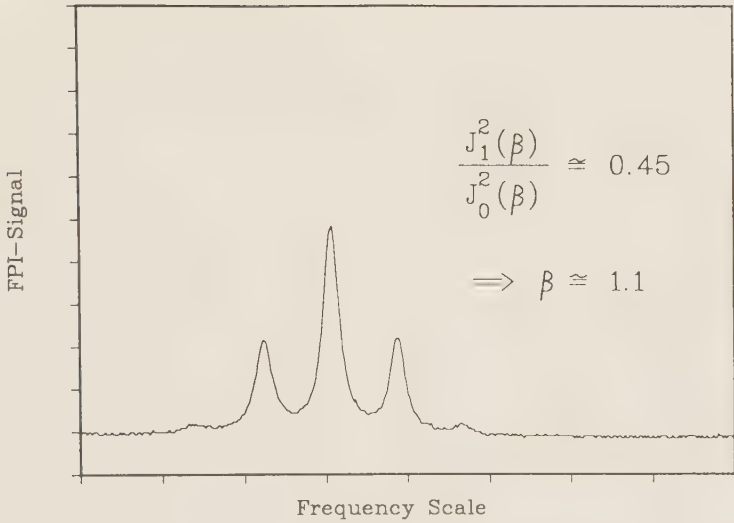


Abb. 4.2 : (a) Fabry-Perot-Spektrum eines Bleisalz Diodenlasers
 (b) Seitenband-Trägerverhältnis als Funktion des Modulationsindex β .

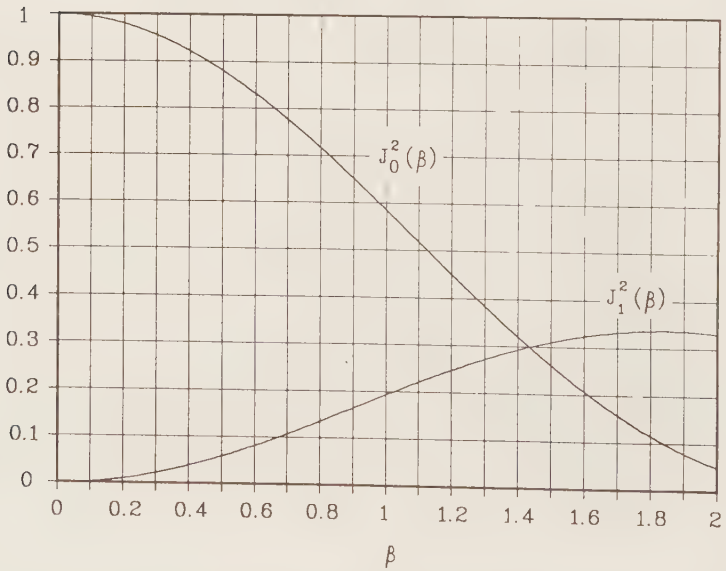
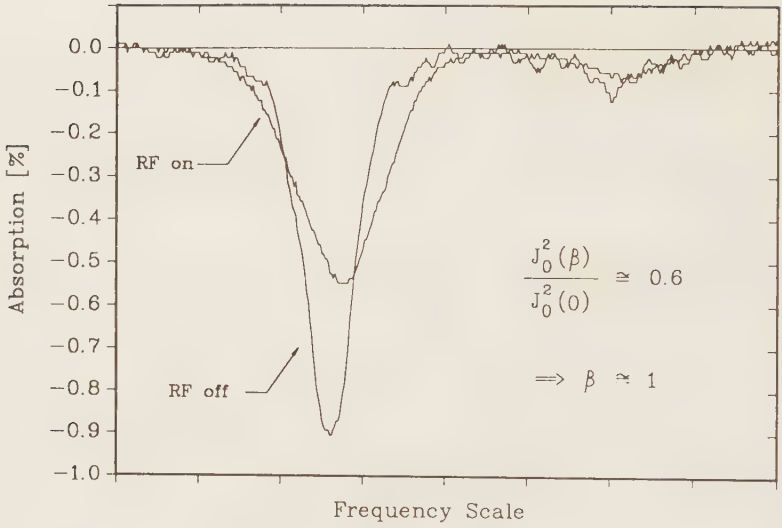


Abb. 4.3 : (a) Absorptionsspektrum mit und ohne HF-Modulation
(b) Träger- und Seitenbandintensität als Funktion des Modulationsindex β .

Für kleine Modulationsindizes, β , kann aus der Unterdrückung des Trägers, $J_0(\beta)$, direkt auf den Modulationsindex geschlossen werden. Dazu wurde der Laser auf eine NO_2 -Absorptionslinie abgestimmt und die direkte Absorption gemessen. Es wurde je ein Absorptionsspektrum mit ("RF on") und ohne ("RF off") Modulation aufgenommen (Abb. 4.3a). Auch hier ist deutlich die thermische Frequenzverschiebung durch die Hochfrequenz zu beobachten. Aus dem Amplitudenverhältnis der Absorptionen mit und ohne Modulation entspricht dem Verhältnis $J_0^2(\beta)/1$, woraus der Modulationsindex, β , bestimmt werden kann (Abb. 4.3b). Die "Fabry-Perot-Methode" und die "Träger-Reduktionsmethode" stimmten bis auf wenige Prozent überein, so daß für Messungen, bei denen nicht die Asymmetrie der Seitenbanden untersucht werden soll, die einfachere, zweite Methode verwendet werden kann.

4.1.2. RAM-Unterdrückung und Bestimmung der AM/FM-Phase

Bei einem nicht zu vernachlässigenden AM-Anteil gilt es, bei empfindlichen Messungen, durch geeignete Wahl der Detektionsphase, θ , den AM-induzierten Signaloffset zu unterdrücken. Dazu wurde ein FM-Absorptionsspektrum aufgenommen. Dabei wurde der modulierte Laser durch Überlagerung des DC-Pegels mit einer kleinen Stromrampe über eine NO_2 -Absorptionslinie gefahren. Je nach Wahl der Detektionsphase ergibt sich ein Spektrum, das entweder reine $A(\beta, M, \pi/2)$ - oder $D(\beta, M, \pi/2)$ -Komponenten oder eine Mischung von beiden gemäß Gleichung 1.23 enthält. In Abb. 4.4 -4.6 sind für verschiedene Modulationsfrequenzen jeweils drei FM-Spektren gezeigt, bei denen über den variablen Phasenschieber verschiedene Phasenbeziehungen zwischen dem LO- und dem RF-Eingang des Mixers eingestellt sind. Im mittleren Spektrum wurde die Phase je-

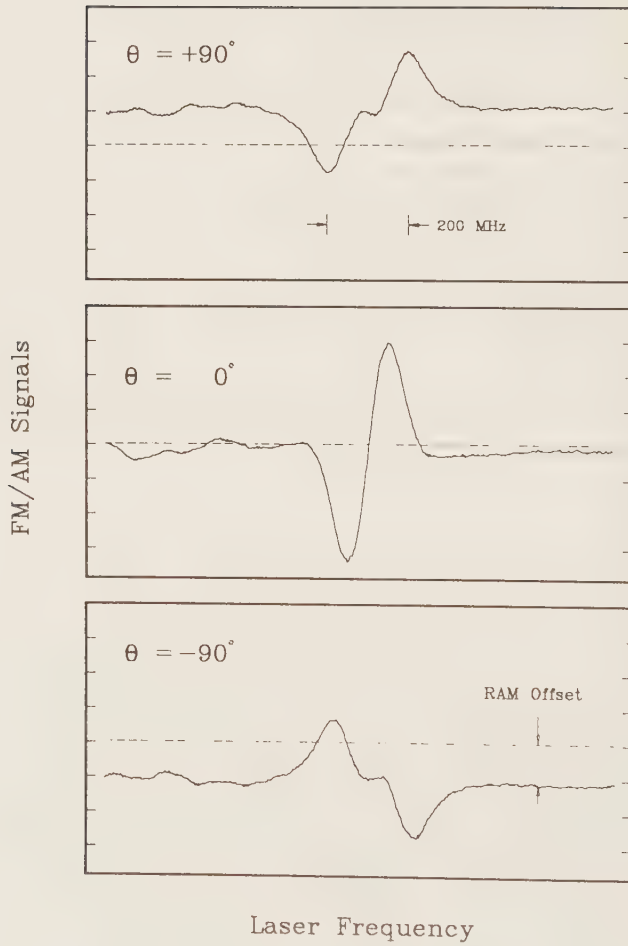


Abb. 4.4 : Unterdrückung des RAM-Offsets durch Variation der Detektionsphase θ . Die Modulationsfrequenz beträgt 100 MHz /133/.

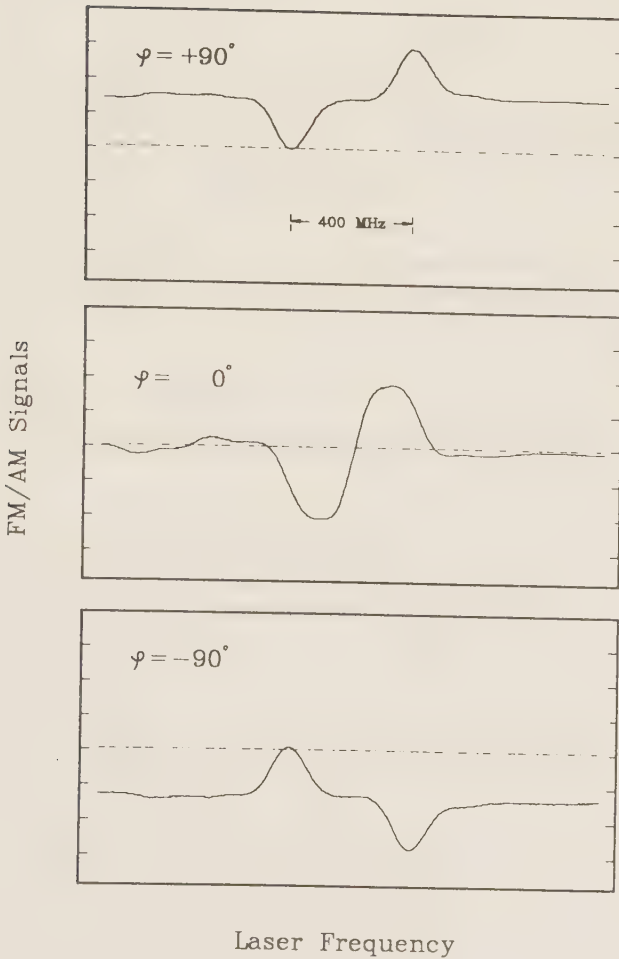


Abb. 4.5 : Unterdrückung des RAM-Offsets durch Variation der Detektionsphase θ . Die Modulationsfrequenz beträgt 200 MHz.

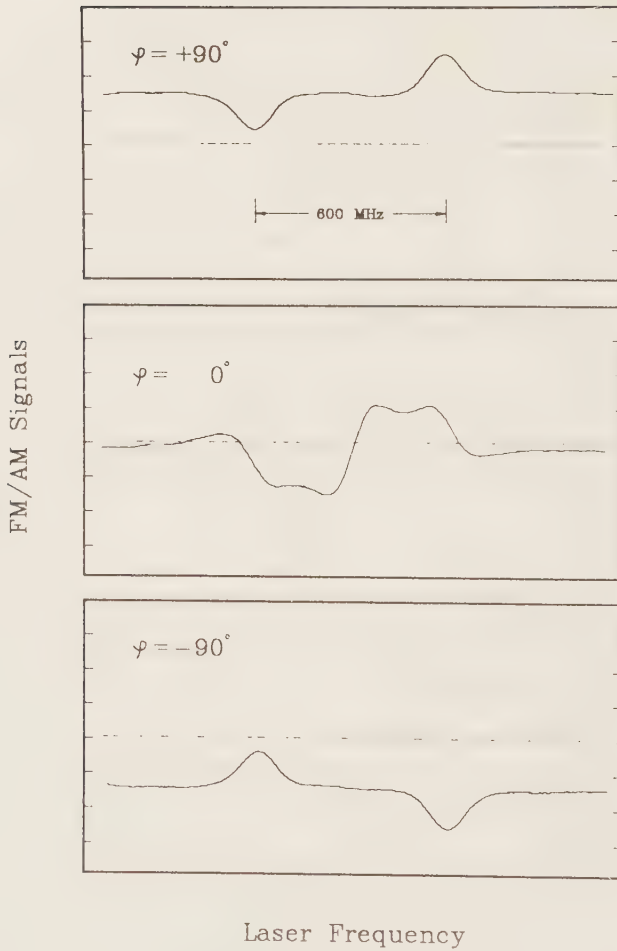


Abb. 4.6 : Unterdrückung des RAM-Offsets durch Variation der Detektionsphase θ . Die Modulationsfrequenz beträgt 300 MHz.

weils so gewählt, daß der durch die Rest-Amplituden-Modulation, RAM, induzierte Signaloffset unterdrückt ist. Diese optimale Phaseneinstellung wurde festgesetzt als θ . Das obere und das untere Spektrum wurde nun aufgenommen, indem der Phasenwinkel θ um $+90^\circ$ bzw. -90° variiert wurde. Beim Durchstimmen der Phase zeigte sich, daß der RAM-induzierte Offset bei $\pm 90^\circ$ maximal war. Dies wird durch die theoretischen Überlegungen im 1. Kapitel gefordert. Die gute Übereinstimmung der Messungen mit den berechneten Spektren (Abb. 1.16) bestätigt die angenommene Phasenverschiebung ψ von $\pi/2$ zwischen der Amplituden- und Frequenzmodulation. Dieses Resultat stimmt auch gut mit Messungen der AM-FM-Phasenlage bei GaAlAs-Lasern /134,83/ überein und ist ebenfalls konsistent mit den Messungen von Gehrtz et al. /92/.

Bei Messungen mit einem Laser kommt es darauf an, daß sich die AM-FM-Phasenbeziehung nicht ändert, wenn der Laser durchgestimmt wird. Eine solche Phasenänderung würde sich in einem ansteigenden, nicht konstanten Untergrundsignal bemerkbar machen. Die Abwesenheit eines solchen RAM-Hintergrundes zeigt, daß bei dem verwendeten MBE-Laser die Phase sich beim Abstimmen über etwa vier Linienbreiten nicht stark ändert; selbst beim Abstimmen über mehrere Absorptionslinien zeigt sich keine Änderung der Signalform (Abb. 4.7). Auch Silver und Stanton /135/ kamen zu ähnlichen Ergebnissen mit MBE-Lasern. Dagegen beobachtete Cooper et al. /87/ an einem Mesa-Streifenlaser beim Abstimmen über mehrere Absorptionslinien eine ausgeprägte Änderung des Untergrundes und der Form der FM-Signale. Die Unabhängigkeit der AM-FM-Phase vom Laserarbeitspunkt ist somit ein wichtiges Qualitätskriterium für empfindliche FM-Spektroskopie. Eine zu große Phasenabhängigkeit verhindert eine effektive Unterdrückung der Rest-Amplituden-Modulation. Besonders kritisch wird dieser Effekt jedoch erst bei extrem empfindlichen Konzentrationsmessungen.

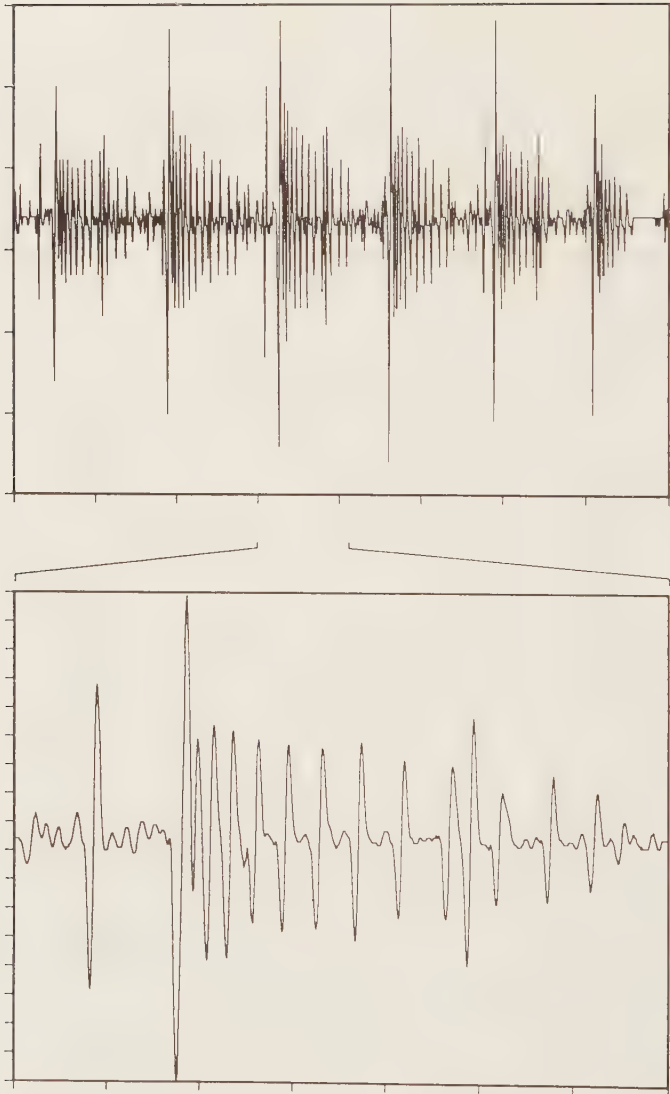


Abb. 4.7 : Typisches FM Spektrum aufgenommen mit HNO_3 bei ca. 1700 cm^{-1} . Im unteren Bild ist ein Ausschnitt des Spektrums vergrößert gezeichnet.

4.1.3. Bandbreitenabhängigkeit des Rauschens

Eine häufig verwendete Methode zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, SNR, einer Messung ist die Reduktion der Bandbreite, Δf , durch digitale Mittelung. Während beim Mittelungsprozeß die kohärente Signalamplitude konstant bleibt, reduziert sich das nichtkohärente Rauschen um den Faktor $1/\sqrt{n}$, wobei n die Anzahl der Mittelungen ist /136/. Der Verbesserung des SNR um den Faktor n entspricht eine Änderung der effektiven Bandbreite, Δf_{eff} . Für das SNR gilt

$$\text{SNR}_n = n \cdot \frac{\text{Signal}^2}{\text{Rauschen}^2 \cdot \Delta f} = \frac{\text{Signal}^2}{\text{Rauschen}^2 \cdot \Delta f_{\text{eff}}} \quad , \quad (4.1)$$

$$\text{mit} \quad \Delta f_{\text{eff}} = \Delta f / n \quad . \quad (4.2)$$

Zur Überprüfung des Zusammenhanges zwischen beobachtetem Rauschen und der effektiven Detektionsbandbreite wurden niederfrequente Rauschmessungen am Ausgang des PMPA's vorgenommen. Dazu wurden Zeitspektren mit jeweils 1000 Kanälen aufgenommen und das zugehörige rms-Rauschen berechnet (Abb. 4.8). Bei einer Bandbreite, Δf , der Nachweiselektronik von 200 kHz ergibt sich, bei Mittelungswerten von $n=1$ bis $n=256$, eine effektive Bandbreite von 200 kHz bis 781 Hz. In Abb. 4.9 ist das gemessene rms-Rauschen als Funktion der effektiven Detektionsbandbreite, Δf_{eff} , aufgetragen und es zeigt sich, daß die Meßwerte im betrachteten Bandbreitenbereich gut auf der erwarteten Geraden liegen. Eine Abweichung im unteren Bereich tritt vor allem dann auf, wenn z.B. im System ein das Rauschen überlagerndes Netzbrummen (50/100 Hz) vorhanden wäre.

$$V_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum (V_i - \bar{V})^2}{N-1}}$$

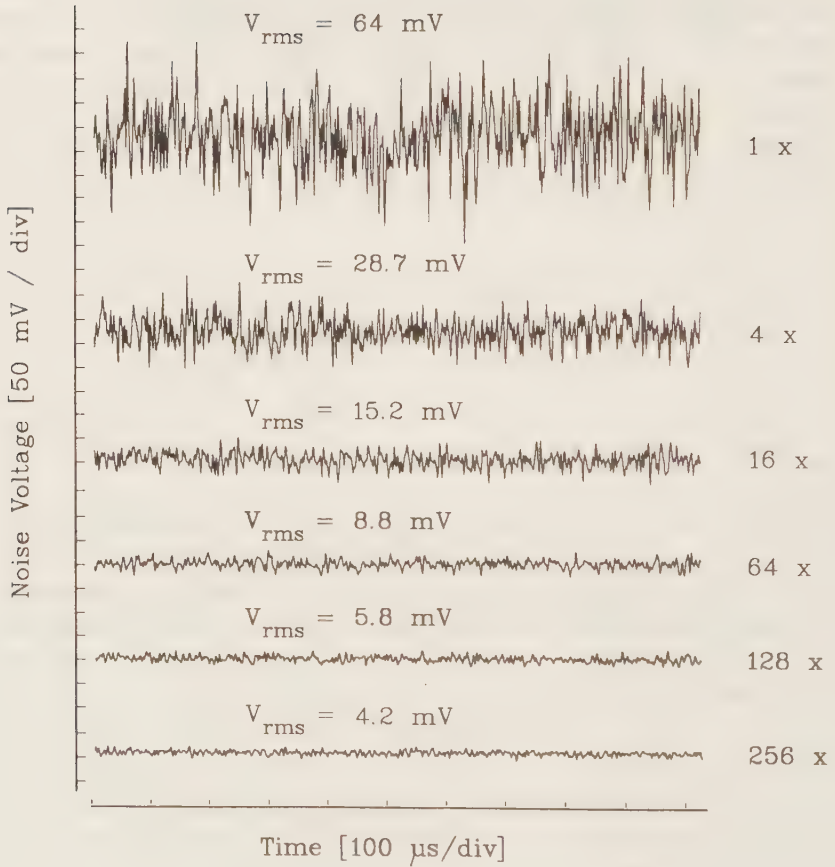


Abb. 4.8 : Einfluß der digitalen Mittelwertbildung auf den Rauschpegel des Meßsystems.

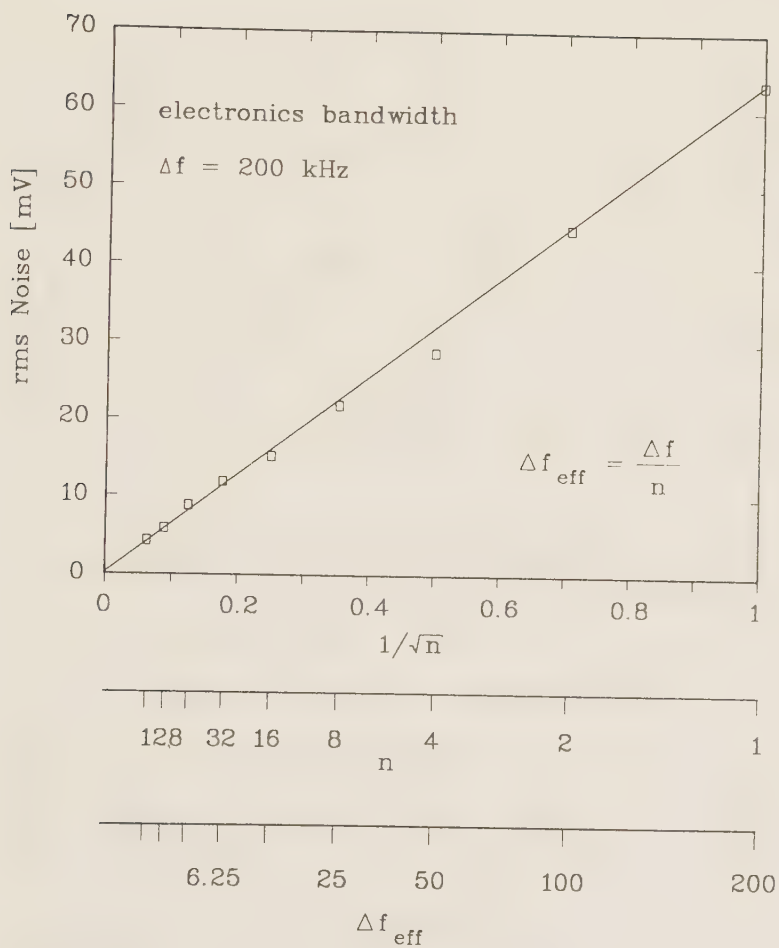


Abb. 4.9 : Vergleich der gemessenen Rauschpegel mit der erwarteten $1/\sqrt{\Delta f_{\text{eff}}}$ -Abhängigkeit von der effektiven Detektionsbandbreite (ausgezogene Linie) /133/.

4.1.4. Breitbandige FM-Signale

Im folgenden werden quantitative Messungen von FM-Signalen beschrieben. Zur Demonstration "quantenlimitierter" FM-Spektroskopie wurde zunächst der Modulationsindex auf $\beta=1,1$ eingestellt, um ein maximales Signal zu erhalten. Die Modulationsfrequenz wurde auf 111 MHz eingestellt. Ab dieser Frequenz war keine Verringerung des Rauschens mehr zu beobachten und es zeigte sich, daß man sich im Plateau des "weißen Rauschens" befindet. Der Übergang zu höheren Frequenzen erwies sich als wenig sinnvoll, da das Signal aufgrund der Frequenzabhängigkeit des Detektors abnahm (vgl. Abb. 2.6). Bei tieferen Frequenzen war ein Ansteigen des Rauschpegels durch $1/f$ -Rauschbeiträge zu beobachten.

Als nächstes wurde mit einer direkten Absorptionsmessung die optische Dichte des NO_2 in der Absorptionszelle bestimmt. Dazu wurde mit einem mechanischen Chopper im Strahlengang die Intensität des Laserstrahles registriert und anschließend die Absorption gemessen (Abb. 4.10a). Die optische Dichte wurde so zu $5,5 \cdot 10^{-3}$ bestimmt.

Anschließend wurde der Chopper entfernt und eine FM-Messung durchgeführt. Nachdem alle Parameter optimiert wurden und ein Phasenabgleich zur Offset-Unterdrückung durchgeführt wurde, konnte das in Abb. 4.10b gezeigte FM-Spektrum bei einer Detektionsbandbreite von 200 kHz aufgenommen werden. Das FM-Signal hatte einen Spitze-Spitze-Wert von 13,3 V. Das Rauschen wurde anschließend bei abgeschalteter Laserrampe gemessen und ist mit vergrößerter Skala in Abb. 4.10b gezeigt. Die rms-Rauschspannung wurde, wie zuvor beschrieben, aus den digitalisierten Meßwerten berechnet und unabhängig davon mit einem Lock-in-Verstärker (Ithaco 399) mit Rauschmeß-Option überprüft. Bei einem gemessenen rms-Rauschen von 64 mV

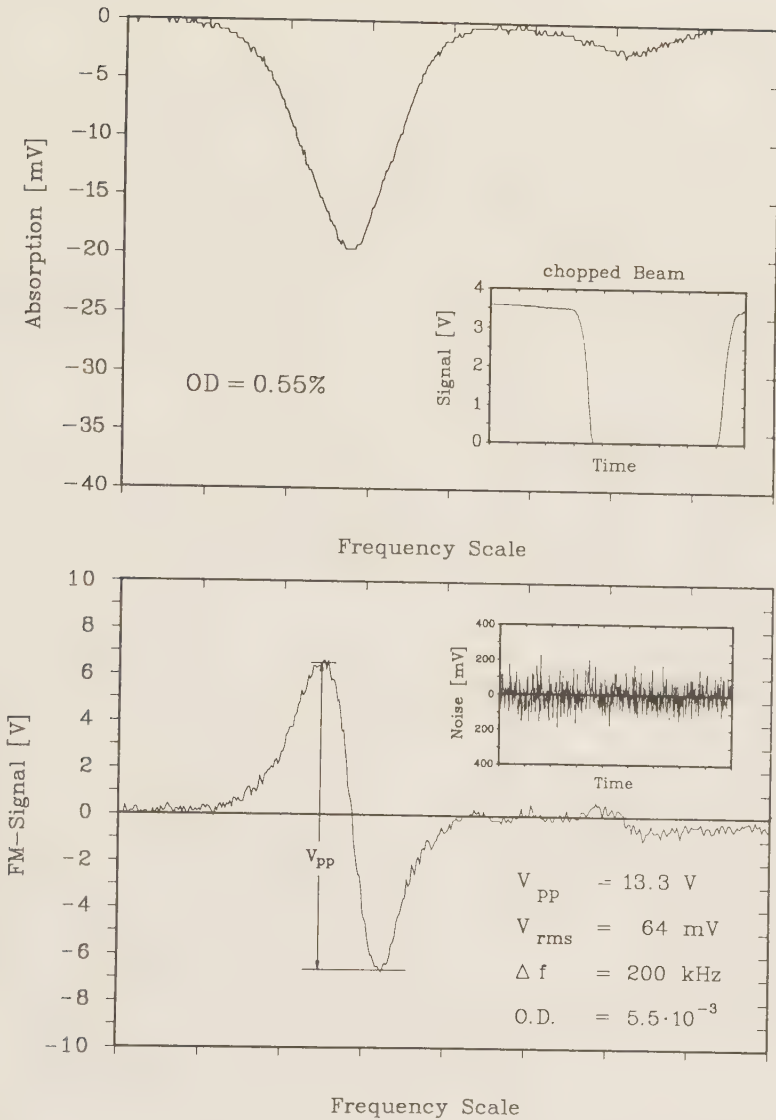


Abb. 4.10 : (a) Direkte Absorptionsmessung zur Bestimmung der optischen Dichte
(b) Korrespondierendes FM-Signal /133/

konnte ein SNR von 208 bei einer Bandbreite von 200 kHz ermittelt werden. Dem entspricht eine Nachweisgrenze von $2,65 \cdot 10^{-5}$. Durch Einfügen eines Neutraldichtefilters (ND 0,33) in den optischen Weg reduzierte sich das Rauschen um ca. 3 dB, was darauf hinweist, daß die Messung quantenlimitiert ist /113/. Diese Methode stellt einen schnellen und effektiven Test der Betriebsbedingungen dar. Im Falle von Begrenzungen durch 1/f-Rauschkomponenten ist, wie bereits erläutert, eine Rauschreduktion von 6 dB zu erwarten.

Ohne die Systemparameter zu ändern wurde nun die NO_2 -Konzentration reduziert, bis ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 4 gemessen wurde. Einige zugehörige Spektren sind in Abb. 4.11 gezeigt. Alle Spektren sind ohne Mittelung bei einer festen Detektionsbandbreite von 200 kHz aufgenommen.

Bei einer konstanten optischen Dichte von $1,1 \cdot 10^{-4}$ wurde nun eine Bandbreitenreduktion durch digitale Mittelung vorgenommen. Abb. 4.12 zeigt zunächst das ungemittelte Spektrum mit einem SNR von 4 im vergrößerten Maßstab, sowie den Einfluß der Mittelung über 32, bzw. 128 Spektren. Es zeigt sich eine stetige Verbesserung des SNR in Abhängigkeit von der Mittelungszahl. Durch Mittelung über 128 Spektren verbesserte sich das SNR auf 44 bei der konstanten optischen Dichte von $1,1 \cdot 10^{-4}$. Dem entspricht eine Nachweisgrenze der optische Dichte von $2,5 \cdot 10^{-6}$ bezogen auf ein SNR von 1 und einer effektiven Detektionsbandbreite von 1,56 kHz. Dabei ist zu bemerken, daß hier noch keine Struktur im Untergrund zu beobachten ist, die die Empfindlichkeit begrenzen könnte.

Eine Extrapolation auf die zum Vergleich von verschiedenen Methoden übliche Detektionsbandbreite von 1 Hz ergibt :

$$\text{Det. Lim}_{\text{meas}} = \alpha / (\text{SNR}_{\text{meas}} \cdot \sqrt{\Delta f}) = 5,9 \cdot 10^{-8} . \quad (4.3)$$

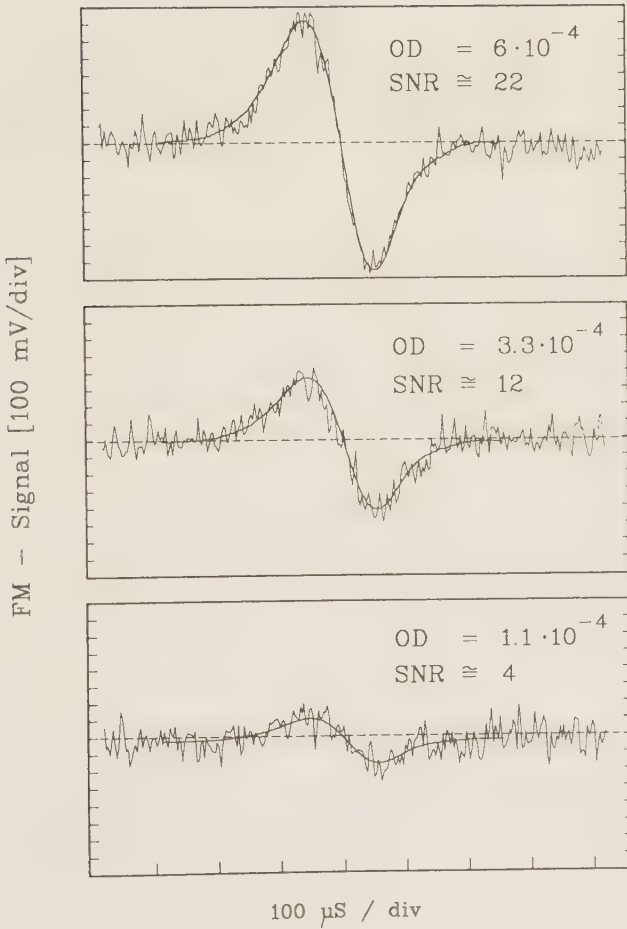


Abb. 4.11 : FM-Signale von NO_2 bei einer Detektionsbandbreite von 200 kHz. Es handelt sich um das gleiche Signal wie in Abb. 4.10b, jedoch wurde schrittweise die optische Dichte von $5,5 \cdot 10^{-3}$ auf $1,1 \cdot 10^{-4}$ reduziert.

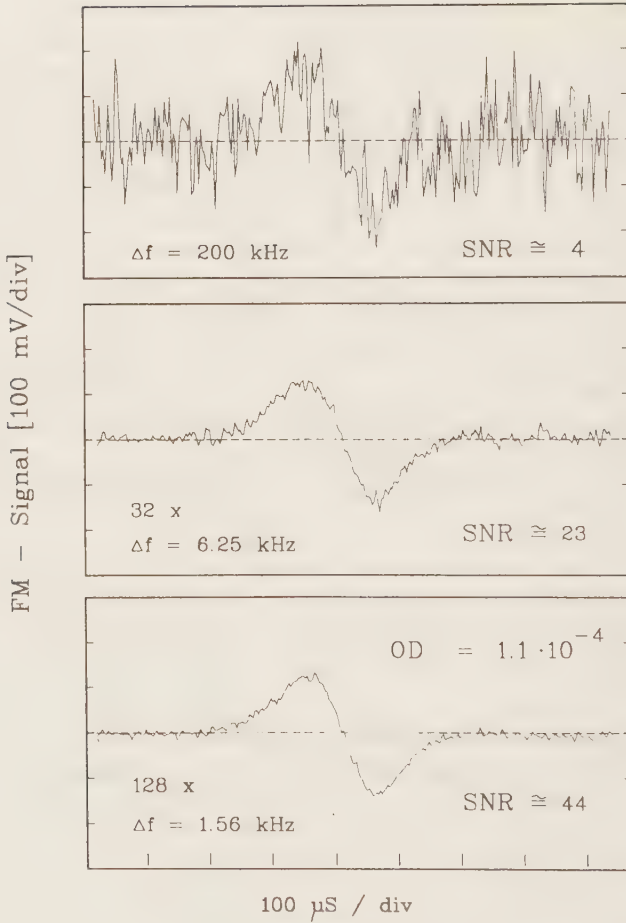


Abb. 4.12 : Einfluß der Bandbreitenreduzierung durch digitale Mittelwertbildung auf das SNR bei konstanter optischer Dichte von $1,1 \cdot 10^{-4}$ /133/.

4.2. Nachweis der Quantenlimitierung

In diesem Abschnitt werden die oben berichteten Meßergebnisse mit der berechneten Empfindlichkeit verglichen, und es wird gezeigt, daß die Rechnungen unter der Annahme quantenlimitierter Bedingungen mit den experimentellen Befunden in guter Übereinstimmung sind.

4.2.1. Berechnung der quantenbegrenzten Empfindlichkeit

Für die Berechnung der Signale und der Nachweisgrenze geht man von dem im ersten Kapitel abgeleiteten FM-Formalismus aus. Bei geeigneter Einstellung der Detektionsphase zur Unterdrückung des RAM-Offsets wird das Signal durch die Komponente $D(\beta, M, \pi/2)$ beschrieben. Durch das auf den Detektor einfallende Licht mit der Wellenlänge λ und der Leistung P_0 wird gemäß Gleichung 1.21 ein Photostrom $i(t)$ erzeugt

$$i(t) = i_0 D(\beta, M, \pi/2) \cdot \sin \omega_{rf} t \quad (4.4)$$

$$i_0 = (e \eta \lambda / h c) P_0 \quad , \quad (4.5)$$

wobei η die Quanteneffizienz des Detektors, e die Elementarladung und h die Planck'sche Konstante ist. Durch Kombination der Gleichungen 4.4 und 4.5 erhält man für den mittleren quadratischen Signalstrom

$$\overline{i_S^2} = \frac{1}{2} \cdot e^2 \eta^2 \cdot (P_0 \cdot \lambda / h c)^2 \cdot D(\beta, M, \pi/2)^2 \quad . \quad (4.6)$$

Die Rauschleistung unter "quantenlimitierten" Bedingungen ist bestimmt durch den Beitrag des Schrotrauschens [113/, jedoch muß bei der verfügbaren Laserleistung auch der - wenn auch geringe - Beitrag des thermischen Rauschens berücksichtigt werden. Es ergibt sich

$$i_N^2 = 2 e^2 \eta (P_0 \cdot \lambda / h c) \Delta f + 4 \cdot k \cdot T / R_{\text{eff}} \Delta f \quad (4.7)$$

wobei k die Boltzmann Konstante, R_{eff} der effektive Rausch-widerstand bei der Temperatur T , und Δf die Detektions-bandbreite des Systems ist.

Tabelle 4.1 : Systemparameter zur Empfindlichkeitsberechnung

η	=	76 %	Detektor-Quanteneffizienz
P_0	=	1450 μW	gemessene Laserleistung
λ	=	6,25 μm	gemessene Laserwellenlänge
$\Delta\delta$	=	$\alpha/2 = 0,0025$	gemessene Absorption
β	=	1.1	gemessener FM-Index
Δf	=	200 kHz	Filter-Bandbreite
T	=	298 K	Verstärker-Temperatur
R	=	180 Ohm	gemessener Eingangswiderstand
F	=	4,6 dB	Rauschzahl des Vorverstärkers
G	=	94 dB	gemessene Systemverstärkung

Mit den in Tabelle 4.1 aufgelisteten Systemparametern wurden der mittlere Signalstrom und der rms-Rauschbeitrag berechnet. Außer der Detektor-Quanteneffizienz und der Noise Figure des Verstärkers, die aus den Datenblättern der Hersteller entnommen wurden, wurden alle übrigen Parameter direkt bestimmt. Die Detektionsbandbreite wurde über ein einstellbares elektronisches Filter (Krohn-Hite) festgelegt.

Die Rechnungen ergeben einen Signalstrom von $7,5 \cdot 10^{-6}$ A und einen rms-Rauschbeitrag von $2 \cdot 10^{-8}$ A. Daraus ergibt sich, bezogen auf den Eingang des ersten Verstärkers, ein Signal-zu Rauschverhältniss, SNR_{rti} (refer to input), von 375. Auf Grund des Rauschbeitrages des Vorverstärkers (4,6 dB = 1,7), verschlechtert sich im 50 Ohm System das SNR_{rto} (refer to output) am Ausgang des tiefpaßgefilterten PMPA's auf 220 mit

einem Fehler von etwa 3%. Damit läßt sich die nachweisbare optische Dichte berechnen :

$$\text{Det.Lim}_{\text{calc}} = \alpha / (\text{SNR}_{\text{rto}} \cdot \sqrt{\Delta f}) = 5,6 \cdot 10^{-8} \quad . \quad (4.8)$$

Dieses Ergebnis ist auf ein SNR von 1 und eine effektive Bandbreite von 1 Hz bezogen.

Um die zugehörigen Signal- und Rauschpegel am Ausgang des Detektionssystems zu berechnen, muß man die Verstärkung des Systems und die Noise Figure im 50-Ohm-System in Betracht ziehen, und man erhält für das Signal 18,7 V_{pp}. Für das berechnete Rauschen ergeben sich 85 mV_{rms}.

4.2.2. Vergleich der Rechnungen mit dem Experiment

Zunächst sollen das experimentelle und das theoretische Signal-zu-Rausch-Verhältnis betrachtet werden. Das gemessene SNR von 208 und das berechnete SNR von 220 unterscheiden sich nur um 6 Prozent. Der Gesamtfehler in der Ermittlung der SNR's, der aus der Fortpflanzung der Fehler von Parameterbestimmungen abgeschätzt wurde, liegt bei etwa 3%. Durch einige Korrekturen, die hier nur qualitativ diskutiert werden sollen, kann die Übereinstimmung weiter verbessert werden, und es zeigt sich, daß bei der obigen Berechnung eher ein zu hohes, als ein zu tiefes SNR zu erwarten ist.

Zur Erhöhung der Bandbreite müssen photovoltaische Detektoren mit einer Vorspannung betrieben werden. Durch den "Bias"-Strom über den pn-Übergang der Diode wird ein zusätzliches Schrotrauschen $i_B^2 = 2 e i_{\text{Bias}}$ erzeugt, welches berücksichtigt werden muß. Obwohl die gewählte Modulationsfrequenz von 111 MHz unterhalb der biasabhängigen -3 dB Eckfrequenz des Detek-

tors von 200 MHz lag, wird dennoch das Detektorsignal abgeschwächt (vgl. Abb. 2.6). Berücksichtigt man bei den Berechnungen die Korrekturen für "Bias"-Rauschen, Frequenzresponse und thermische Detektorrauschbeiträge, so führt dies zu einer Erhöhung der Rauschbeiträge und somit zu einer Erniedrigung des berechneten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses.

Ein Vergleich der gemessenen Signal- und Rauschspannungen von $13,3 \text{ V}_{pp}$, bzw. 64 mV_{rms} mit den berechneten Werten von $18,7 \text{ V}_{pp}$, bzw. 85 mV_{rms} , zeigt eine deutliche Abweichung. Geht man vom gemessenen SNR von 208 aus, so ergibt sich für ein Signal von $18,7 \text{ V}_{pp}$ ein Rauschen von 89 mV_{rms} . Dieser Wert stimmt gut mit den berechneten 85 mV_{rms} überein. Der Unterschied kann durch die oben erwähnten zusätzlichen kleinen Rauschbeiträge erklärt werden.

Die Spannungspegel lassen sich, im Gegensatz zum SNR, nicht sehr gut berechnen. Die Abweichung der berechneten und der gemessenen Spannungspegel von etwa 40% kann man jedoch erklären, wenn man Signal-Verluste durch Impedanzfehlanpassung in der Detektor-Vorverstärker-Kombination berücksichtigt. Ein optimaler Leistungstransfer ist nur bei guter HF-Anpassung des Detektors an den 50-Ohm-Eingang des Verstärkers gegeben. Versucht man jedoch die Impedanzanpassung zu verbessern (z.B. über den Bias-Strom), so ändert sich gleichzeitig die Frequenzcharakteristik des Detektors und damit die Empfindlichkeit des Systems. Die Fehlanpassung beeinflusst sowohl das Signal als auch das Rauschen und kann durch einen Korrekturfaktor beschrieben werden. Für die Berechnung des SNR ist dieser Faktor jedoch nicht relevant, da er sowohl im Zähler, als auch im Nenner auftritt. Damit ist gezeigt, daß bei breitbandigen FM-Messungen die gemessenen und die unter quantenlimitierten Bedingungen berechneten Signale bis auf wenige Prozent übereinstimmen.

4.3. Diskussion der Ergebnisse

Die bisher erzielten Ergebnisse sollen nun im Zusammenhang mit den im zweiten Kapitel beschriebenen Rauschmessungen diskutiert werden und mit den konventionellen Techniken verglichen werden.

4.3.1. "Spektroskopie-Karte" und FM-Messungen

Zur Interpretation der erzielten Ergebnisse eignet sich eine graphische Darstellung nach Abb. 4.13. Dabei ist die nachweisbare optische Dichte über der effektiven Detektionsbandbreite im logarithmischen Maßstab aufgetragen. Aus 4.8 ergibt sich

$$\alpha = \text{Det.} \lim_{\Delta f=1\text{Hz}, \text{SNR}=1} \cdot \sqrt{\Delta f} \quad (4.9)$$

Da die optische Dichte α proportional zu $\sqrt{\Delta f}$ ist, gibt die untere durchgezogene Gerade den berechneten Zusammenhang zwischen Nachweisgrenze und Bandbreite wieder. Anschaulich heißt dies, daß bei einer Erhöhung der Bandbreite um zwei Größenordnungen, die Nachweisgrenze um eine Größenordnung schlechter wird. Dieser theoretische Zusammenhang wurde, wie in 4.1.3. gezeigt, im Bereich von 200 kHz bis 781 Hz überprüft. Mit dem Parametersatz von Tabelle 4.1 errechnet sich gemäß 4.2.1. eine Nachweisgrenze ($\text{SNR} = 1$) von $5,6 \cdot 10^{-8}$ bei einer Bandbreite von 1 Hz. Unter den angenommenen quantenlimitierten Bedingungen für die Berechnung ist das SNR, und damit die Nachweisgrenze, von der Wurzel aus der Lichtintensität abhängig; d.h., daß durch Vervierfachung der Laserleistung eine Verdoppelung der Empfindlichkeit erreicht werden kann. Daher ist in Abb. 4.13 die Laserleistung als Parameter mit angegeben.

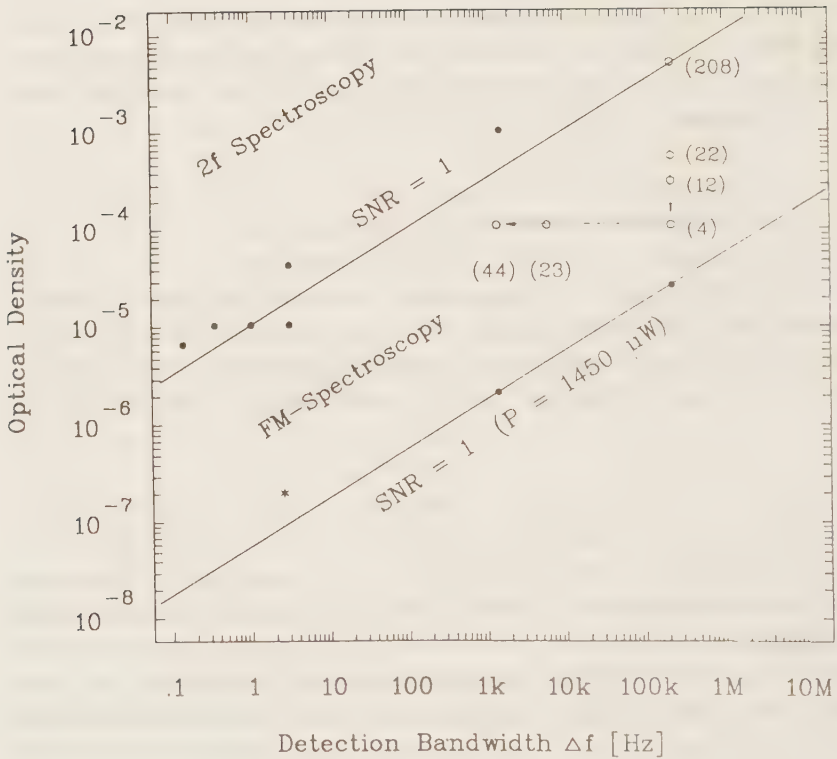


Abb. 4.13 : "Spektroskopie-Karte" der minimalen nachweisbaren optischen Dichte als Funktion der Detektionsbandbreite. Die Werte in Klammern geben die SNR's der Messungen von Abb. 4.11 und 4.12 wieder. Die Linien mit SNR=1 entsprechen der Nachweisgrenze der konventionellen und der "quantenlimitierten" Spektroskopie /133/.

Als nächstes sollen nun die breitbandigen FM-Messungen und der Einfluß der digitalen Mittelwertbildung diskutiert werden. In der rechten oberen Ecke der "Spektroskopie-Karte" sind die in Abb. 4.10b, 4.11, 4.12 gezeigten Spektren als offene Kreise eingetragen. In Klammern sind die Kreise mit dem zugehörigen SNR versehen und durch gestrichelte Linien verbunden. Die Werte entlang der senkrechten Linie entsprechen der Reduktion der optischen Dichte (NO_2 -Konzentration) bei konstanter Bandbreite bis hin zu einem SNR von 4. Eine Extrapolation dieser Meßwerte auf ein SNR von 1 ergibt einen Wert von $2,7 \cdot 10^{-5}$ bei 200 kHz Bandbreite. Dieser Wert ist als voller Kreis auf der theoretischen Geraden ($\text{SNR}=1$, $P=1450 \mu\text{W}$) eingetragen, und es zeigt sich, daß die Messungen in guter Übereinstimmung mit quantenlimitierten Bedingungen sind.

Die Meßwerte, die auf der horizontalen gestrichelten Linie liegen, zeigen deutlich die Verbesserung des SNR durch Mittelung über mehrere Spektren bei konstanter optischer Dichte von $1,1 \cdot 10^{-4}$. Berechnet man aus dem SNR des Spektrums mit einer Bandbreite von 1,56 kHz die Nachweisgrenze, so ergibt sich hier ein Wert von $2,5 \cdot 10^{-6}$. Auch dieser Wert stimmt ausgezeichnet mit der Rechnung überein und ist als schwarzer Kreis auf der berechneten Geraden eingetragen. Da in den gemittelten Spektren keinerlei Untergrundstrukturen zu sehen waren, sollte sich mit großer Wahrscheinlichkeit durch weitere Reduktion der Detektorbandbreite eine optische Dichte von $\leq 10^{-6}$ nachweisen lassen.

Kürzlich realisierten Cooper und Carlisle /137/ fast quantenlimitierte FM-Messungen an NO bei kleinen Bandbreiten. Sie berichteten eine Nachweisgrenze der optischen Dichte ($\text{SNR}=1$) von $1,8 \cdot 10^{-7}$ bei einer effektive Detektionsbandbreite von 2,44 Hz (Abb. 4.14). Das Ergebnis ist als Stern in der linken

untere Ecke von Abb. 4.13 eingetragen. Unter Berücksichtigung der geringeren Laserleistung von $650 \mu\text{W}$ stimmen diese Messungen gut mit den hier gezeigten Ergebnissen überein. Es zeigt sich also, daß eine Extrapolation der breitbandigen FM-Messungen hin zu kleinen Detektionsbandbreiten gerechtfertigt ist.

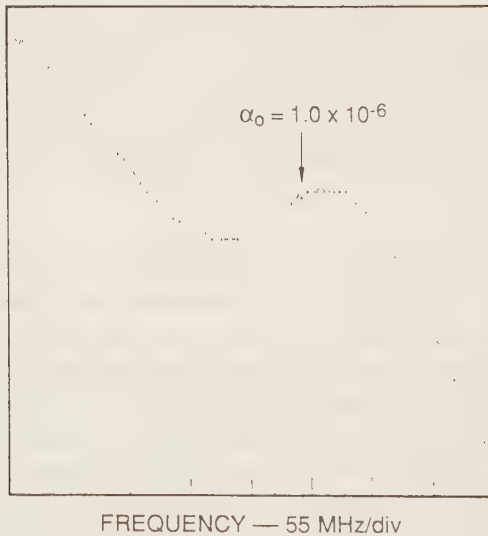


Abb. 4.14 : Fast quantenbegrenzte FM-Signale mit einer optischen Dichte von 10^{-6} bei einer Bandbreite von 2,44 Hz nach Cooper und Carlisle /137/. Bei einer festen elektronischen Bandbreite von 10 kHz wurde mit einem Signal-Averager durch Mittelung über 4096 Spektren die Bandbreite auf 2,44 Hz reduziert.

4.3.2. Vergleich mit der konventionellen Methode

In der linken, obere Ecke von Abb. 4.13 sind einige Ergebnisse von konventionellen, "derivativen" und "fast-scan" Spektrometern gezeigt. Die als schwarze Kreise eingezeichneten Werte sind von Tabelle 1.2 aus dem Abschnitt über den "Stand der Technik" entnommen. Um den generellen Trend aufzuzeigen, sind die Punkte durch eine Gerade miteinander verbunden. Oberhalb dieser Geraden liegt der Bereich der konventionellen Spektroskopie. Bezogen auf die Vergleichsbandbreite von 1 Hz ergibt sich hier eine Nachweisgrenze der optischen Dichte von ca. 10^{-5} . Vergleicht man nun diesen Wert mit der für die FM-Methode bestimmten 1 Hz Nachweisgrenze von ca. $6 \cdot 10^{-8}$, so zeigt sich eine Verbesserung von etwa 2 Größenordnungen. Dies stimmt sehr gut mit dem Ergebnis der vorher beschriebenen breitbandigen Rauschanalyse überein. Bei diesen Rauschmessungen zeigte sich, daß der Rauschpegel im Plateaubereich des "weißen", frequenzunabhängigen Schrot-rauschens über 40 dB unter dem niederfrequenten Rauschen im kHz-Bereich liegt. Für den Übergang von Modulationsfrequenzen im kHz-Bereich zur Hochfrequenz-Modulation wurde daher eine Verbesserung der Empfindlichkeit von etwa 2 Größenordnungen vorhergesagt.

Durch die Anwendung der Hochfrequenz Modulations Spektroskopie (FM) wird der Bereich unterhalb der oberen Grenzgeraden zugänglich, der unter quantenlimitierten Bedingungen im Prinzip nur durch die verfügbare Laserleistung eingeschränkt ist. In der Praxis zeigen sich jedoch einige Effekte, die die praktisch erzielbare Empfindlichkeit beeinträchtigen können.

Trotz der Verwendung rein reflektiver Optik kommt es dennoch zur Bildung von Etalons im Strahlengang. Solche Etalons äußern sich bei hochempfindlichen Messungen in einer har-

monischen Struktur, die dem FM Spektrum überlagert ist, und die letztlich die Empfindlichkeit des Systems einschränkt. Dabei ist besonders die White-Zelle mit den vielen Reflektionen ein kritisches Element. Jedoch auch die BaF_2 -Fenster auf dem Laser- und Detektordewar, sowie der Laser- und der Detektorkristall selbst, stellen kritische Elemente dar. Die Begrenzung durch solche Etalons, die je nach Justage bei etwa 10^{-7} liegt, könnte man in Abb. 4.13 durch ein Abbiegen der theoretischen Kurve in die Horizontale bei etwa 100 Hz Bandbreite veranschaulichen.

Einen anderen limitierenden Faktor stellt der jeweils verwendete Laser dar. Wie bereits erwähnt, ist eine konstante AM-FM-Phasenbeziehung im Abstimmbereich des Lasers wichtig. Ändert sich während der Abstimmung diese Beziehung, so wird dem eigentlichen FM-Signal ein Untergrundsignal überlagert, das ebenfalls zu einer Begrenzung der Empfindlichkeit führt. Bei dem in diesen Experimenten verwendeten Laser zeigten sich diese Phaseneffekte bei den gemessenen optischen Dichten noch nicht. Für empfindlichere Messungen ist dieser Effekt jedoch entscheidend, und stellt eine Herausforderung an die Hersteller von solchen Lasern dar. Bei den Messungen von Cooper (Abb. 4.14) äußert sich der Effekt der Phasenänderung in einem ansteigenden Untergrundsignal. Für empfindliche Messungen muß daher versucht werden, durch Subtraktion von Meß- und Untergrundspektren ein bereinigtes Signal zu erhalten. Dies wiederum hängt jedoch empfindlich von der zeitlichen Stabilität der Untergrundstruktur ab.

Aus dem oben Gesagten ergibt sich, daß zum routinemäßigen hochempfindlichen Messen bei kleinen Bandbreiten noch etliche technische Probleme zu lösen sind. Viel interessanter ist daher die Möglichkeit der Bandbreitenerhöhung, wie sie mit den heute kommerziell verfügbaren Lasern leicht möglich ist.

Die potentielle Empfindlichkeitssteigerung von 2 Größenordnungen, die sich aus der Rauschanalyse ergibt, ermöglicht nämlich alternativ eine Bandbreitenerhöhung um 4 Größenordnungen. Während man zum Erreichen einer optischen Dichte von 10^{-5} bei den konventionellen Methoden eine Bandbreite von 1 Hz benötigt, läßt sich mit der FM-Technik diese Empfindlichkeit schon bei einer Bandbreite von etwa 50 kHz realisieren. Diese Bandbreitenerhöhung schlägt sich nun direkt in einer Reduzierung der Meßzeit nieder. Nach dem Abtasttheorem von Nyquist gilt für die minimale Meßzeit pro Kanal $\tau_{\min} = 1/(2 \Delta f)$. Für ein Spektrum mit 200 Kanälen ergeben sich somit Meßzeiten von ca. 100 sec ($\Delta f = 1$ Hz) bei der "derivativen" Spektroskopie. Bei der FM-Spektroskopie erhält man das gleiche Signal bei einer Bandbreite von 10 kHz in nur 10 ms. Dieses Potential kann nicht hoch genug bewertet werden, wenn man z.B. an den Einsatz von Spektrometern bei der Spurengasanalyse vom Flugzeug aus denkt, wo es z.B. darauf ankommt, bei einer relativ hohen Fluggeschwindigkeit, Schadstoffwolken räumlich aufzulösen. Weiterhin ergibt sich durch die Kombination von "Hochfrequenz-Lock-in"- und "fast-scan"-Technik, wie sie bei der FM-Methode realisiert werden kann, zusätzlich eine gute Diskriminierung gegenüber niederfrequenten, mechanischen Vibrationen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß auf der "Spektroskopie-Karte" die möglichen Arbeitsbereiche aufgezeigt sind. Je nach Problemstellung sind entweder langsame, sehr empfindliche Messungen oder weniger empfindliche und damit um so schnellere Messungen möglich, wobei zur Zeit die empfindlichen Messungen vor allem durch die Qualität der verfügbaren Laser begrenzt sind. Es bleibt zu hoffen, daß mit den Fortschritten bei der Laserentwicklung der Zugang zu routinemaßigen, ultrasensitiven FM-Messungen gegeben wird.

Zusammenfassung

und Ausblick

Der wesentliche Grund für die Einführung der Hochfrequenz-Modulations-Technik in der Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Bleisalz-Diodenlasern liegt darin, daß durch Hochfrequenz-Modulation das empfindlichkeitsbegrenzende, niederfrequente $1/f$ -Laserrauschen bei der Detektion umgangen werden kann, indem man, bei schmalbandiger Detektion, von derzeit verwendeten Modulationsfrequenzen im kHz-Bereich zur Modulation mit Hochfrequenz im Bereich von etwa 100 MHz übergeht.

Für die Abschätzung der zu erwartenden Empfindlichkeitsverbesserung und die Festlegung der benötigten Frequenzen muß zunächst die Rausch-Charakteristik der Laser bis in den MHz-Bereich bekannt sein. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit die breitbandige Rausch-Charakteristik eines Bleisalz-Diodenlasers im Bereich von bis zu 300 MHz vermessen und die Frequenz- und Intensitätsabhängigkeit des Rauschens untersucht.

Diese Messungen zeigten, daß bis zu etwa 100 MHz das Rauschspektrum durch $1/f$ -Rauschen dominiert war. Oberhalb dieser Frequenz, bis hin zur Detektoreckfrequenz von etwa 200 MHz, dominierte das fundamentale Schrotrauschen über alle anderen Rauschbeiträge. Die Abnahme des Rauschens im Frequenzbereich zwischen etwa 10 kHz, in dem die derzeitigen TDLAS-Instrumente arbeiten, bis zu dem durch Schrotrauschen dominierten Bereich oberhalb von 100 MHz betrug etwa 40 dB. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß durch die Frequenzmodulierung oberhalb von 100 MHz eine durch Schrotrauschen fundamental begrenzte TDLAS-Leistung im Prinzip erreicht werden kann. Aus der gemessenen Abnahme des Rauschens ergibt sich eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses von 40 dB, und damit eine Verbesserung der Nachweisgrenze von einer bis zu zwei Größenordnungen.

Zur Überprüfung der Voraussetzungen für die weitere Entwicklung der FM-Technik mit Bleisalz-Diodenlasern wurde ein FM-TDLAS-Gerät aufgebaut. An diesem Gerät wurden die Vorhersagen überprüft, die sich aus den Rauschmessungen ergaben. Bei einer Detektionsbandbreite von 200 kHz betrug die nachweisbare optische Dichte $2,7 \cdot 10^{-5}$ bezogen auf ein SNR von 1. Durch Mittelung, und die damit verbundenen Eingrenzung der Detektionsbandbreite auf 1,56 kHz, konnte die nachweisbare optische Dichte noch weiter auf $2,5 \cdot 10^{-6}$ verbessert werden. Dieser Wert ist bereits um eine Größenordnung besser als die mit konventionellen TDLAS-Geräten nachweisbaren optischen Dichten bei einer Spektrenmittelung über einige Minuten. Normalisiert auf die übliche Vergleichs-Detektionsbandbreite von 1 Hz, so würde die demonstrierte Leistung einer nachweisbaren optischen Dichte von $6 \cdot 10^{-8}$ entsprechen.

Durch Berechnung und Experiment wurde nachgewiesen, daß diese Messungen quantenlimitiert, d.h. durch das fundamentale Schrotrauschen begrenzt waren. Die erzielte Nachweisgrenze stimmt gut mit der auf den Rauschmessungen basierenden Vorhersage der Empfindlichkeitsverbesserung um etwa zwei Größenordnungen überein. Sie deckt sich auch mit der nachweisbaren optischen Dichte von $1,8 \cdot 10^{-7}$ bei 2,44 Hz Detektionsbandbreite, die kürzlich von Cooper und Carlisle (1988) für ein bei SRI International entwickeltes FM-Laborgerät berichtet worden ist. Die Konsistenz der Ergebnisse deutet darauf hin, daß das theoretische FM-Potential weitgehend auch praktisch ausgenutzt werden kann.

Bei den eingangs genannten Anforderungen an ein Meßsystem wurden unter anderem hohe Empfindlichkeit und Meßgeschwindigkeit genannt. Die oben genannten Ergebnisse haben nun eine große Bedeutung hinsichtlich der praktischen Anwendung von

FM-TDLAS-Meßverfahren bei der Messung atmosphärischer Spurengase :

1. Durch weitere Eingrenzung der Detektionsbandbreite lassen sich die Nachweisgrenzen potentiell bis um 2 Größenordnungen gegenüber dem derzeitigen Stand der Technik verbessern.
2. Bei derzeitigen Nachweisgrenzen können die Meßzeiten bis um 4 Größenordnungen verkürzt werden. Solche extrem schnelle Messungen könnten z.B. für Untersuchungen der Kinetik schneller chemischer Reaktionen vom Interesse sein. Bei der Messung von atmosphärischen Spurengasen läßt sich allerdings nur ein kleiner Teil dieses Potentials nutzen, weil bei abnehmender Meßzeit das System durch die Zeit begrenzt wird, mit der die Luftprobe in der Meßzelle ausgetauscht wird. Es lassen sich jedoch durch Optimierung von Zellenvolumen und Pumpgeschwindigkeit so kurze Ansprechzeiten realisieren, wie sie für Messungen vom Flugzeug aus oder für Flußmessungen mit der Eddy-Korrelations-Methode benötigt werden.
3. Bei den derzeitigen Nachweisgrenzen und Ansprechgeschwindigkeiten kann aufgrund des FM-Potentials die Absorptionsstrecke um bis zu zwei Größenordnungen verkürzt werden. Das könnte zu billigeren und einfacher zu justierenden TDLAS-Systemen führen, weil sich die aufwendige White-Zelle dann durch einfachere und billigere Gasküvetten ersetzen läßt. Mit einer, vom Volumen her, kleinen Absorptionszelle lassen sich bei dem niedrigen TDLAS-Betriebsdruck auch sehr kleine Gasmengen analysieren, was z.B. bei Isotopenanalyse benötigt wird.

4. Die Modulation im MHz-Bereich ermöglicht Scan-Frequenzen im kHz-Bereich, so daß die FM-Technik die Möglichkeit bietet, eine selektive, schmalbandige Detektion mit den Vorteilen der Fast-Scan-Technik zu kombinieren. Mit einer solchen Kombination läßt sich die störende Wirkung mechanischer Vibrationen, die meistens unter 100 Hz liegen, weitgehend unterdrücken.
5. Bei der derzeitigen Nachweisgrenze und Meßzeit wird ein um mindestens eine Größenordnung besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht. Das wird dazu führen, daß künftige FM-TDLAS-Systeme weniger sensibel in der Handhabung und leichter automatisierbar sind. Die Auswertung der Daten durch Software wird vereinfacht und zuverlässiger, weil man weiter entfernt von den physikalischen Grenzen des Verfahrens arbeiten wird. Dies ist vor allem für routinemäßig arbeitende Systeme äußerst wichtig.

Um das große, praktische Potential der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten FM-Technik ausschöpfen zu können, bedarf es allerdings weiterer Forschungs- und Entwicklungsarbeit. So muß z.B. geklärt werden, inwieweit Rückkopplungseffekte einer weiteren Empfindlichkeitssteigerung Grenzen setzen und welche Maßnahmen zur Reduzierung oder Unterdrückung eingesetzt werden können. Messungen am FM-Spektrometer zeigten, daß die Qualität der Bleisalz-Diodenlaser für den Erfolg der FM-Technik von entscheidender Bedeutung ist. Neben der Verbesserung und Charakterisierung der Qualität der Laser müssen noch weitere Eigenschaften der Laser, die im Zusammenhang mit der FM-Technik von Bedeutung sind, untersucht werden: Inwieweit ist die an einem Laser gemessene Rauschcharakteristik für Bleisalz-Diodenlaser allgemein gültig? Wie hängt die Rauschcharakteristik der Laser von deren Struktur ab?

Welche kommerziell verfügbaren Laser eignen sich für die FM-Technik am besten? Weiterhin gilt es, einige der Komponenten des FM-Systems zu verbessern. Hier sind vor allem die Verbesserung der Transmission der gesamten optischen Anordnung, die optimale Einkopplung der Hochfrequenz in den Laser und die Impedanzanpassung der Detektoren an die Vorverstärker zu nennen.

Auch wenn extreme Empfindlichkeiten, z.B. durch Laser unzureichender Qualität, nicht generell realisiert werden können, so ergibt sich nach den oben aufgeführten fünf Punkten jedoch in jedem Falle eine signifikante Verbesserung der derzeitigen Techniken. Es ist durchaus denkbar, daß FM-TDLAS-Instrumente entwickelt werden können, die nicht mehr von erfahrenen Spezialisten betrieben werden müssen. Solche Systeme könnten dann, neben vielen anderen Anwendungsmöglichkeiten, einen wesentlichen Beitrag zu verschiedenen EUROTRAC-Projekten leisten.

Vorträge und Publikationen über FM - Spektroskopie

P. Werle, F. Slemr und M. Gehrtz, "High frequency modulation spectroscopy with a tunable diode laser", Seminar "Tunable Diode Laser Spectroscopy" in Wuppertal, 4.-5.8.1987

P. Werle, "FM-Spektroskopie", Seminarvortrag am Institut für Physik der Universität Mainz, 11.5.1988

Poster Präsentation und Repräsentation des EUREKA Subprojektes EUROTAC auf Pressekonferenz anlässlich der "EUREKA Ministerial Conference" in Kopenhagen, 16 Juli 1988

P. Werle, "Hochfrequenz-Modulationsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern", Vortrag anlässlich der Sitzung des Kuratoriums des Fraunhofer-Instituts für Atmosphärische Umweltforschung, 29.-30.9.1988

P. Werle, F. Slemr, M. Gehrtz and Ch. Bräuchle, "High Frequency Modulation Spectroscopy with a Lead Salt Diode Laser", Vortrag 2nd International Symposium "Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers", Freiburg 17.-18.10.1988

P. Werle, "Modulationsspektroskopie mit Diodenlasern", Seminarvortrag am Institut für Physikalische Chemie der Universität München, 9.1.1989

P. Werle, F. Slemr, M. Gehrtz und Ch. Bräuchle, "Quantenbegrenzte FM-Spektroskopie mit Bleisalz-Diodenlasern", Vortrag auf der DPG-Tagung "Quantenoptik" in Essen 6.-10.3.1989.

P. Werle, F. Slemr, M. Gehrtz and Ch. Bräuchle, "Wideband noise characteristics of a lead salt diode laser : possibility of quantum limited performance", Appl. Opt. **28**, 1638 (1989).

P. Werle, F. Slemr, M. Gehrtz and Ch. Bräuchle, "Quantum limited FM-Spektroskopie with a lead salt diode laser. A comparison of theoretical and experimental data", Appl. Phys. B **49**, 99 (1989).

P. Werle, F. Slemr, M. Gehrtz and Ch. Bräuchle, "An automated FM-Spectrometer for atmospheric trace gas detection. Principle of operation and technical design", in Vorbereitung.

P. Werle und F. Slemr, "Entwicklung eines frequenzmodulierten quantenbegrenzten Absorptionsspektrometers mit Bleisalz-Diodenlasern zur Messung atmosphärischer Spurengase", Abschlußbericht des Vorhabens 0743109 5, Gefördert vom Bundesministerium für Forschung und Technologie, 1989.

Literaturverzeichnis

- /01/ M. Urban, H. Luczak "Wettervorhersage : Zunehmend katastrophal", SZtexte 4, Süddeutscher Verlag GmbH, München (1988).
- /02/ Dt. Bundestag, Hrsg. , "Schutz der Erdatmosphäre: Eine internationale Herausforderung." (1988).
- /03/ Berichte des Umwelt-Bundesamtes UBA 06 (1986).
- /04/ Warneck, P.; Chemistry of the Natural Atmosphere, Academic Press, London, 1988.
- /05/ World Meteorological Organization, 1985; "Atmospheric Ozone: Assessment of Our Understanding of the Processes Controlling Its present Distribution and Change", Report No. 16, Geneva, Switzerland.
- /06/ V.A. Mohnen, "Maßnahmen gegen den sauren Regen", Spektrum der Wissenschaft 1/89.
- /07/ National Academy of Sciences, "Global Tropospheric-Chemistry: A Plan for Action", National Academy Press Washington, D.C (1983).
- /08/ Hanst, P.L., Adv. Environ. Sci. Technol. 3, 91 (1971).
- /09/ Anlauf, K.G., P. Fellin, H.A. Wiebe, H.I. Schiff, G.I. Mackay, R.S. Braman, R. Gilbert, Atmos. Environ. 19, 325 (1985).
- /10/ Beck, S.M., J. Geophys. Res. 92, 1977 (1987).
- /11/ McBean, G.A., J. Appl. Meteorol. 11, 1078 (1972).

- /12/ B.B. Hicks, M.L. Wesely and J.L. Durham, Critique of Methods to measure dry deposition : Workshop summary EPA-600/9-80-05, Washington DC, EPA, 83 pp. 1980.
- /13/ J.H. Park, L.S. Rothman, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, D.J. Richardson and J.C. Larsen, "Atlas of Absorption Lines From 0 to 17900 cm^{-1} ", NASA Reference Publication 1084, (1981).
- /14/ Luft, K.F., 1943, Z. Techn. Physik **24**, 97.
- /15/ Scott, W.E., E.R. Stephens, P.L. Hanst, R.C. Doerr, Proc. Am. Petrol Inst. Section III, **37**, 17 (1957).
- /16/ J. Chamberlain, "The Principles of Interferometric Spectroscopy", G.W. Chantry and N.W.B. Stone, eds., Wiley, Chichester (1979).
- /17/ Tuazon, E.C., A.M. Winer, R.A. Graham, J.N. Pitts. Jr., Adv. Environ. Sci. Technol. **10**, (1979).
- /18/ E.D. Hinkley, K.W. Nill, and F.A. Blum, in Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules", H. Walther ,ed., Springer-Verlag, Berlin, (1976), p. 125.
- /19/ Slemr, F., G.W. Harris, H. Preier, Joint European Development of Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy for Measurement of Atmospheric Trace Gases, Proposal for EUROTRAC Subproject JETDLAG.1987,
- /20/ F. Slemr, G.W. Harris, D.R. Hastie, G.I. Mackay, H.I. Schiff, J. Geophys. Res. **91**, 5371 (1986).

- /21/ G.W. Harris, J.P. Burrows, D.Klemp, T. Zenker, 2nd International Symposium on Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers, Freiburg, October 17/18 1988.
- /22/ C.R. Webster and R.D. May, J. Geophys. Res. **92**, 11931 (1987).
- /23/ Ogram, persönl. Mitteilung
- /24/ G.W. Sachse, G.F. Hill, L.O. Wade and M.G. Perry, J. Geophys. Res. **92**, 2071 (1987).
- /25/ European Experiment on Transport and Transformation of Environmentally Relevant Trace Constituents in the Troposphere over Europe, EUROTRAC, Part I and II (1987) International Scientific Secretariat, c/o Fraunhofer Institute for Atmospheric Environmental Research.
- /26/ J. Reid, M. Sherbiny, B.K. Garside, E.A. Ballik, Appl. Opt. **19**, 3349 (1980).
- /27/ D.T. Cassidy and J. Reid, Appl. Opt. **21**, 2527 (1982).
- /28/ R.N. Hall, G.E. Fenner, G.E. Kingsley, T.G. Soltys and R.O. Carlson, Phys. Rev. Lett. **9**, 366 (1962).
- /29/ G.H.B. Thompson, "Physics of Semiconductor Laser Devices", Wiley, Chichester (1985).
- /30/ G. Grau, "Optische Nachrichtentechnik", Springer, Berlin (1986).
- /31/ A.W. Mantz, Laser Focus **23**, 80 (1987).

- /32/ R.S. Eng, J.F. Butler, K.J. Linden, Opt. Eng. **19**, 945 (1980).
- /33/ International Symposium "Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers", IPM Freiburg (1986) and (1988).
- /34/ C. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik", 6. Aufl. Oldenbourg, München, (1983).
- /35/ H. Kressel, J.K. Butler, "Semiconductor Lasers and Hetero-junction LEDs", Academic Press, Orlando (1977).
- /36/ R. Grisar, H. Preier, FhG Berichte **3-81**, 20 (1981).
- /37/ H. Preier, Appl. Phys. **20**, 189 (1979).
- /38/ K.J. Linden, IEEE Quantum Electron. **21**, 391 (1985).
- /39/ G.P. Agrawal and N.K. Dutta, "Long-wavelength semiconductor Lasers", van Nostrand Reinhold Company, New York, (1986).
- /40/ W. Harth, H. Grothe, "Sende- und Empfangsdioden für die Optische Nachrichtentechnik", Teubner, Stuttgart, (1984).
- /41/ K.J. Ebeling, Laser und Optoelektronik **3**, 176 (1984).
- /42/ M. Tacke, "MBE-Laser für das mittlere Infrarot", Verhandlungen DPG Essen (1989).
- /43/ G.L. Ogram, F.J. Northrup, G.C. Edwards, priv. comm, (1987).
- /44/ D.R. Hastie, G.I. Mackay, T. Iguchi, B.A. Ridley, H.I. Schiff, Environ. Sci. Technol. **17**, 352A (1983).

- /45/ P.S. Connell, R.A. Perry and C.J. Howard, Geophys. Res. Lett. **7**, 1093 (1980).
- /46/ J. Reid, J. Shewchun, B.K. Garside and E.A. Ballik, Opt. Eng. **17**, 56 (1978).
- /47/ J. Reid, M. El-Sherbiny, B.K. Garside and e.A. Ballik, Appl. Opt. **19**, 3349 (1980).
- /48/ D.R. Hastie and M.D. Miller, Appl. Opt. **24**, 3694 (1985).
- /49/ M. El-Sherbiny, E.A. Ballik, J. Shewchun, B.K. Garside and J. Reid, Appl. Opt. **18**, 1198 (1979).
- /50/ P. Pokrowsky and W. Herrmann, Opt. Eng. **23**, 88 (1984).
- /51/ A. Fried, R. Sams and W.W. Berg, SPIE Proc. Vol. 438, 25 (1983).
- /52/ J. Reid, B.K. Garside and J. Shewchun, Opt. Quantum Electron **11**, 385 (1979).
- /53/ G.I. Mackay and H.I. Schiff, persönliche Mitteilung (1985).
- /54/ F. Slemr , G.W. Harris, D.R. Hastie, G.I. Mackay and H.I. Schiff, J. Geophy. Res. **91**, 5371 (1986).
- /55/ H.I. Schiff, G.W Harris and G.I. Mackay, in "Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers", Reidel, (1987).
- /56/ G.W. Sachse, G.F. Hill, L.O. Wade and M.G. Perry, J Geophys. Res. **92**, 2071 (1987).

- /57/ F. Slemr, G.W. Harris, H. Preier, Joint European Development of Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy for Measurement of Atmospheric Trace Gases (JETDLAG), A proposal for research submitted to EUROTRAC on behalf of the JETDLAG participant scientists, (1987).
- /58/ R.N. Hager and R.C. Anderson, J. Opt. Soc. Am. , **60**, 1444 (1970).
- /59/ R.N. Hager, Anal. Chem., **45**, 1131A (1973).
- /60/ R. Grisar, H. Preier, G. Schmidtke and G. Restelli, eds. "Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers", Reidel, Dordrecht, Holland (1987).
- /61/ G.W. Sachse, G.F. Hill, L.O. Wade and M.G. Perry, J. Geophys. Res. **92**, 2071 (1987).
- /62/ A. Fried, R. Sams and W.W. Berg, SPIE Proc. Vol 438, 25 (1983).
- /63/ J. Reid, M. El-Sherbiny, B.K. Garside and e.A. Ballik, Appl. Opt. **19**, 3349 (1980).
- /64/ D.T. Cassidy and J. Reid, Appl. Opt. **21**, 2527 (1982).
- /65/ J.A. Silver and A.C. Stanton, Appl. Opt. **26**, 2558 (1987).
- /66/ Meinke und Gundlach, "Taschenbuch der Hochfrequenz-technik", Springer, Berlin (1986).
- /67/ I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew "Taschenbuch der Mathematik", Verlag Nauka, Moskau (1979).
VEB, Leipzig

- /68/ Hewlett Packard, Appl. Note 150-4, (1974).
- /69/ G.C. Bjorklund, IBM Invention Disclosure SA 8790135 (March 1979); Opt. Lett. **5**, 15 (1980); U.S. Patent 4,297,035 (November 1981).
The technique was independently suggested by R.W.P. Drever as a means for servo-locking a tunable laser to a high finesse optical cavity. It was first experimentally implemented for this purpose by R.W.P. Drever, J.L. Hall, F.V. Kowalski, J. Hough, G.M. Ford, A.J. Munley (1979) and then by M. Prentiss, B. Peuse, G. Sanders, S. Ezekiel : Research Laboratory of Electronics, Progress Report No. 123 (January 1981) (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA).
- /70/ T.F. Gallagher, R. Kachru, F. Gounand, G.C. Bjorklund and W. Lenth, Opt. Lett. **7**, 28 (1982).
- /71/ G.C. Bjorklund, M.D. Levenson, W. Lenth and C. Ortiz, Appl. Phys. B **32**, 145 (1983).
- /72/ E.A. Whittaker, H.R. Wendt, H.E. Hunziker and G.C. Bjorklund, Appl. Phys. B **35**, 105 (1984).
- /73/ E.A. Whittaker, B.J. Sullivan, G.C. Bjorklund, H.R. Wendt and H.E. Hunziker, J. Chem. Phys. **80**, 961 (1984).
- /74/ W. Lenth, C. Ortiz and G.C. Bjorklund, Opt. Lett. **6**, 351 (1984).
- /75/ M. Gehrtz, G.C. Bjorklund, E.A. Whittaker, J. Opt. Soc. Am. B **2**, 1510 (1985).

- /76/ J.M. Osterwalder and B.J. Ricket, IEEE J. Quantum Electron. **16**, 250 (1980).
- /77/ W. Lenth, Opt. Lett. **8**, 575 (1983).
- /78/ W. Lenth, IEEE J. Quantum Electron. **20**, 1045 (1984).
- /79/ S. Kobayashi, Y. Yamamoto, M. Ito, T. Kimura, IEEE J. Quantum Electron. **18**, 582 (1982).
- /80/ K.Y. Lau, N. Bar-Chaim, I. Ury, Ch. Harder and A. Yariv Appl. Phys. Lett. **43**, 1 (1983).
- /81/ K.Y. Lau, Ch. Harder, A. Yariv, Appl. Phys. Lett. **44**, 273 (1984).
- /82/ K.Y. Lau and A. Yariv, IEEE J. Quantum Electron. **21**, 121 (1985).
- /83/ W. Lenth and M. Gehrtz, Appl. Phys. Lett. **47**, 1263 (1985).
- /84/ M. Gehrtz, W. Lenth, A.T. Young, and H.S. Johnston, Opt. Lett. **11**, 132 (1986).
- /85/ D.E. Cooper and T.F. Gallagher, Appl. Opt. **24**, 1237 (1984).
- /86/ D.E. Cooper and J.P. Watjen, Opt. Lett. **11**, 606 (1986).
- /87/ D.E. Cooper and R.E. Warren, J. Opt. Soc. Am. B **4**, 470 (1987).
- /88/ J.L. Hall, T. Baer, L. Hallberg, and H.G. Robinson; in Laser Spectroscopy V, A.R.W. McKellar, T. Oka, and B.P. Stoicheff, eds. (Springer-Verlag, Berlin, 1981), p. 16.

- /89/ S. Kobayashi, Y. Yamamoto and T. Kimura, *Electron. Lett.*, **17**, 10 (1981)
- /90/ M. Osinski and J. Buus, *IEEE J. Quantum Electron.* **23**, 9, (1987).
- /91/ N.C. Wong and J.L. Hall, *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, 1527 (1985).
- /92/ M. Gehrtz, W. Lenth, A.T. Young, and H.S. Johnston, *Opt. Lett.* **11**, 132 (1986).
- /93/ R.S. Eng, A.W. Mantz and T.R. Todd, *Appl. Opt.* **18**, 1088 (1979).
- /94/ A.R. Bennet, "Electrical Noise", McGraw-Hill, New York, p. 42 (1960).
- /95/ H. Gommlich, "Rauschsignale in der HF-Meßtechnik", Lehrgangsunterlagen HF- und Mikrowellenmeßtechnik der TA - Esslingen (1988).
- /96/ A. Einstein, *Ann. d. Phys.* **19**, 289 (1906). *Ann. d. Phys.* **19**, 371 (1906).
- /97/ J.B. Johnson, *Nature*, **119**, 50 (1927); *Phys. Rev.*, **29**, 367 (1927); *Phys. Rev.* **32**, 97 (1928).
- /98/ H. Nyquist, *Phys. Rev.* **32**, 110 (1928).
- /99/ U. Tietze, Ch. Schenk, "Halbleiter-Schaltungstechnik", 4. Auflage, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 576, (1978).

- /100/ W. Schottky, Ann. Phys. (Leipzig) **57**, 541 (1918).
- /101/ A. van der Ziel, "Noise : Sources, Characterisation, Measurement", Prentice-Hall, Inc. Engelwood Cliffs, New Jersey (1970).
- /102/ M.J. Buckingham, "Noise in electronic devices and Systems", Ellis Horwood ltd. (1983).
- /103/ S.O. Rice, "Mathematical analysis of random Noise", Bell Syst. Tech. J., **23**, 282-332, (1944); **24**, 46, (1945);
- /104/ F.J. Beutler and O.A.Z. Lenemann, Information and Control, **12**, 236 (1960).
- /105/ M. Schwartz, "Information Transmission, Modulation and Noise", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, Toronto, London (1959).
- /106/ D.A. Bell, J. Phys. C.: Solid State Phys., **13**, 4425 (1980).
- /107/ J.B. Johnson, Phys. Rev. **26**, 71 (1925).
- /108/ E.L. Dereniak and D.G. Crowe, "Optical Radiation Detectors", John Wiley & Sons, New York, (1984).
- /109/ H. Schönfeld, Z. Naturforschung, **A 10**, 291 (1955).
- /110/ A. van der Ziel, Advances in Electronics and Electron Physics, **49**, 225 (1979).
- /111/ R.H. Kingston, "Detection of Optical and Infrared Radiation", Springer Verlag, Berlin, (1978).

- /112/ W. Budde, "Physical Detectors of Optical Radiation", Academic Press, Orlando, (1983).
- /113/ P. Werle, F. Slemr, M. Gehrtz and Ch. Bräuchle, Appl. Opt. **28**, 1638 (1989).
- /114/ W. Demtröder, "Laser Spektroskopy", Springer, Berlin (1982).
- /115/ A. Yariv, "Quantum Electronics", John Wiley & Sons, New York (1984).
- /116/ G.P. Agrawal and N.K. Dutta, "Long-wavelength semiconductor Lasers", van Nostrand Reinhold Company, New York (1986).
- /117/ L. Schawlow and C.H. Townes, Phys. Rev. **112**, 1940 (1958).
- /118/ C.H. Henry, IEEE J. Quantum Electron. **18**, 259 (1982); Journal of Lightwave Technology **4**, 298 (1986).
- /119/ C. Harder, K. Valhala and A. Yariv, Appl. Phys. Lett. **42**, 382 (1983).
- /120/ H. Jäckel and G. Guekos, Optical and Quantum Electronics **9**, 233 (1977).
- /121/ P. Horowitz and W. Hill, "The Art of Electronics", Cambridge University Press, Cambridge (1983).
- /122/ H.T. Friis, Proc. of the IRE, p. 419, July, (1944).
- /123/ Spektrum Analyzer Workbook, Tektronix (1980).

- /124/ Die MBE Bleisalz Diodenlaser wurden freundlicherweise von Dr. M. Tacke vom IPM, Freiburg zur Verfügung gestellt.
- /125/ F. Reif, "Thermodynamik und Statistische Physik", de Gruyter, Berlin (1987).
- /126/ J.U. White, J. Opt. Soc. Am. **32**, 285, (1942).
- /127/ J.U. White, J. Opt. Soc. Am. **66**, 411, (1976).
- /128/ E.R Stephens, Infrared Physics **1**, 187 (1961).
- /129/ M. Herscher, Appl. Opt. **7**, 951 (1968).
- /130/ O. Gruber, P. Jíru und M. Rálek, "Molekularsiebe", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften (1968).
- /131/ R.T. Menzies, C.R. Webster and E.D. Hinkley, Appl. Opt. **22**, 2655 (1983).
- /132/ R.S. Barrat, Analysist **106**, 817, (1981).
- /133/ P. Werle, F. Slemr, M. Gehrtz, and Ch. Bräuchle, Appl. Phys. B **49**, 99 (1989).
- /134/ S. Kobayashi, Y. Yamamoto, M. Ito, and T. Kimura, IEEE J. Quantum Electron. **18**, 582 (1982).
- /135/ J.A. Silver and A.C. Stanton, Appl. Opt. **27**, 4438 (1988).
- /136/ H. Urkowitz, "Signal Theory and Random Processes", Artech House Inc., (1983).
- /137/ D.E. Cooper and C.B. Carlisle, Opt. Lett. **13**, 719 (1988).

Lebenslauf

Name : Peter Werle
geboren : 15.04.58 in Kaiserslautern/Pfalz

Schulbildung

1965 - 1968 : Besuch der Volksschule in Mainz-Weisenau
1968 - 1977 : Besuch des mathematisch-naturwissenschaftlichen
Gutenberg-Gymnasiums in Mainz
07.06.1977 : Abitur
1977 - 1978 : Grundwehrdienst in Daun (Eifel)

Studium

1978 - 1986 : Physikstudium an der Johannes-Gutenberg-Universität
in Mainz
13.10.1980 : Diplom-Vorprüfung in Physik
1983 - 1986 : Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Backe am Institut für
Physik der Universität Mainz
13.03.86 : Diplom-Prüfung in Physik
01.04.1986 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Physik in Mainz
01.05.1986 : Wissenschaftlicher Angestellter am Fraunhofer
Institut für atmosphärische Umweltforschung, IfU,
in Garmisch-Partenkirchen
seit
01.05.1986 : Bearbeitung des vorliegenden Themas als externe
Promotionsarbeit am IfU unter der Fachvertretung
von Prof. Dr. Ch. Bräuchle vom Institut für
Physikalische Chemie der Universität München

